



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C01G 23/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/39253 (43) 国際公開日 1998年9月11日(11.09.98)																		
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00768 (22) 国際出願日 1998年2月26日(26.02.98) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平9/47832</td> <td>1997年3月3日(03.03.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/47833</td> <td>1997年3月3日(03.03.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/49214</td> <td>1997年3月4日(04.03.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/49215</td> <td>1997年3月4日(04.03.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/50172</td> <td>1997年3月5日(05.03.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/50173</td> <td>1997年3月5日(05.03.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo, (JP)		特願平9/47832	1997年3月3日(03.03.97)	JP	特願平9/47833	1997年3月3日(03.03.97)	JP	特願平9/49214	1997年3月4日(04.03.97)	JP	特願平9/49215	1997年3月4日(04.03.97)	JP	特願平9/50172	1997年3月5日(05.03.97)	JP	特願平9/50173	1997年3月5日(05.03.97)	JP	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 渡部淑胤(WATANABE, Yoshitane)[JP/JP] 鈴木啓太郎(SUZUKI, Keitaro)[JP/JP] 小山欣也(KOYAMA, Yoshinari)[JP/JP] 飯島根子(IJIMA, Motoko)[JP/JP] 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 専 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.) 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 お茶の水スクエアB館 専特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平9/47832	1997年3月3日(03.03.97)	JP																		
特願平9/47833	1997年3月3日(03.03.97)	JP																		
特願平9/49214	1997年3月4日(04.03.97)	JP																		
特願平9/49215	1997年3月4日(04.03.97)	JP																		
特願平9/50172	1997年3月5日(05.03.97)	JP																		
特願平9/50173	1997年3月5日(05.03.97)	JP																		
(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING COMPOSITE SOLS, COATING COMPOSITION, AND OPTICAL MEMBER (54)発明の名称 複合ゾルの製造方法、コーティング組成物及び光学部材 (57) Abstract A process for producing a titanium oxide (TiO ₂)/tin oxide (SnO ₂) composite sol, a titanium oxide (TiO ₂)/zirconium oxide (ZrO ₂)/tin oxide (SnO ₂) composite sol, and a titanium oxide (TiO ₂)/cerium oxide (CeO ₂)/tin oxide (SnO ₂) composite sol; a coating composition containing any of the composite sols and used for forming a coating film excellent in marring resistance, surface hardness, wearing resistance, transparency, heat resistance, light resistance, weatherability, and water resistance on optical members such as lenses for glasses or cameras, automotive windowpanes, or optical filters for liquid-crystal displays, plasma displays, etc.; and optical members having a cured film of the coating composition on the surfaces.																				

(57) 要約

本発明は、酸化チタン (TiO_2) - 酸化スズ (SnO_2) 複合ゾル、酸化チタン (TiO_2) - 酸化ジルコニウム (ZrO_2) - 酸化スズ (SnO_2) 複合ゾル、及び酸化チタン (TiO_2) - 酸化セリウム (CeO_2) - 酸化スズ (SnO_2) 複合ゾルの製造方法に関する。さらに本発明は眼鏡レンズ、カメラ用レンズ、自動車用窓ガラス、液晶ディスプレイや、プラズマディスプレイ等に付設する光学フィルター等の光学部材に耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性、耐水性に優れたコーティング膜を形成するための、上記複合ゾルを含むコーティング組成物及び、そのコーティング組成物の硬化膜を表面に有する光学部材に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア		ラヴィア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	UG	ウガンダ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UZ	ウズベキスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	VN	ベトナム
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	YU	ユーゴスラヴィア
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	ZW	ジンバブエ
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール		
CC	中央アフリカ	IT	イタリア	NL	オランダ		
CG	コンゴ共和国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SI	スロベニア		
EE	エストニア	LS	レソト	SK	スロヴァキア		
ES	スペイン			SL	シエラ・レオネ		

明細書

複合ゾルの製造方法、コーティング組成物及び光学部材

技術分野

本願発明は、酸化チタン (TiO_2) - 酸化スズ (SnO_2) 複合ゾル、酸化チタン (TiO_2) - 酸化ジルコニウム (ZrO_2) - 酸化スズ (SnO_2) 複合ゾル、及び酸化チタン (TiO_2) - 酸化セリウム (CeO_2) - 酸化スズ (SnO_2) 複合ゾルの製造方法に関する。

本願発明で得られる複合ゾルはプラスチックレンズ、フィルム、プラスチック成形品の表面に施される高屈折率ハードコート剤の成分や、高屈折率反射防止膜の成分、ガラス、セラミックスの表面処理剤、触媒及び触媒用結合剤、各種ファインセラミックス用原料、無機質陰イオン交換体などの用途に用いられる。

そして眼鏡レンズ、カメラ用レンズ、自動車用窓ガラス、液晶ディスプレイや、プラズマディスプレイ等に付設する光学フィルター等の光学部材に耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性、耐水性に優れたコーティング膜を得るためのコーティング組成物及び、そのコーティング組成物を利用した光学部材に関する。形成された被覆物が耐温水性に優れ、更にこの被覆物上に無機酸化物の蒸着膜（反射防止膜など）を施した場合でも被覆物の耐候性、耐光性が低下しないコーティング組成物及び光学部材に関する。

背景技術

近年多用されるようになってきたプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

例えば特公昭63-37142号公報には、1～300nmの粒子径を有するAl、Ti、Zr、Sn、Sbから選ばれる1種以上の金属酸化物からなる微粒子状無機物の粒子を含有させた透明被覆層を有する成形体が記載されている。

特公平4-27168号公報には、粒子径50nm以下の粒子を有する結晶性酸化チタン-酸化スズゾルが開示されている。水溶性チタン化合物及び水溶性ス

ズ化合物と、アルカリ金属の水酸化物又はその炭酸塩及び／又はアンモニウム化合物とを反応させ水熱処理する方法で得られる。

特公平 5-29363 号公報には、水和酸化チタン及び水和酸化セリウムの分散液に過酸化水素を加えて、水和酸化チタン及び水和酸化セリウムを溶解し、そして加熱して得られる酸化チタン-酸化セリウム複合系ゾルが配合された化粧料が開示されている。

更に、特開平 2-178219 号公報及び特公平 4-45453 号公報には、酸化チタン-酸化鉄複合系ゾルの製造方法が開示されている。

上記先行技術において、特公昭 63-37142 号公報記載の 1~300 nm の粒子径を有する Al、Ti、Zr、Sn、Sb 等の金属酸化物の粒子は、ハードコート剤成分としてそれぞれ単独で用いてもレンズなどのプラスチック基材に塗布して硬化させた場合に、得られる塗膜の耐水性が十分ではなく好ましくない。また特に屈折率の高い酸化チタンをこの用途に用いる場合、透明性との関係で一次粒子径を 20 nm 以下、好ましくは 15 nm 以下にする必要があるが、紫外線照射により青色に着色するという問題を有している。

特公平 4-45453 号公報、特開平 2-178219 号公報また特公平 5-29363 号公報記載のゾルを用いた場合には、酸化チタンに少量の酸化鉄や酸化セリウムを含有させれば紫外線照射による変色を抑制することができる。しかし着色を抑制できる程度に添加した酸化鉄や酸化セリウムのため、それらゾル自体が褐色や黄色を呈し、これらを使用したコート膜が着色されるために好ましくない。

また特公平 4-27168 号公報記載の結晶質酸化チタン-酸化スズゾルは複合化させるために 100℃以上の水熱処理が不可欠となり、このため強固な二次凝集体が生成し得られるゾルの透明性が著しく低下するので好ましくない。

プラスチック成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性等の長所を生かして多量に使用されているが、反面、硬度が不十分で傷が付きやすい、溶媒に侵されやすい、帯電してほこりを吸着する、耐熱性が不十分等の欠点があり、眼鏡レンズ、窓材等として使用するには、無機ガラス成形体に比べ実用上不十分であった。

そこでプラスチック成形体に保護コートを施すことが提案されている。コート

に使用されるコーティング組成物は、実に多数の種類が提案されており、例えば有機ケイ素化合物又はその加水分解物を主成分（樹脂成分又は塗膜形成成分）とするコーティング組成物が眼鏡レンズのハードコートに使用されている。しかし、このコーティング剤は、耐擦傷性が十分ではない。更に特開昭53-111336号公報には、シリカゾルを添加してコロイド状シリカ粒子を含有したコーティング剤を眼鏡レンズ用ハードコートに使用することが開示されている。

従来、プラスチック製眼鏡レンズは、大半がジェチレングリコールビスアリルカーボネートをモノマーの状態で注型重合することによって製造されていた。この様に製造されたレンズは屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率の1.52に比べて低いことから、近視用レンズの場合は縁の厚みが増すという問題がある。そのために近年、ジェチレングリコールビスアリルカーボネートより屈折率の高いモノマーの開発が進められている。それらの高屈折率樹脂材料は例えば、特開昭55-13747号公報、特開昭56-166214号公報、特開昭57-23611号公報、特開昭57-54901号公報、特開昭59-133211号公報、特開昭60-199016号公報、特開昭64-54021号公報に開示されている。

上記の高屈折率樹脂材料を用いた高屈折率レンズに対して、特開昭62-151801号公報や特開昭63-275682号公報では、SbやTiの金属酸化物微粒子のコロイド分散体を含有したコーティング剤が開示されている。

シリカゾルを添加することによってコロイド状シリカを含有したコーティング剤は、そのコーティング剤の塗布と硬化によって得られる膜が干渉縞を発生し、レンズの外観が好ましくないという問題がある。また、レンズでは、塗膜の上に反射防止膜（光学干渉理論に基づく無機酸化物薄膜の多層構造膜からなる）を形成することが多い。この場合、反射防止膜が例えば、極薄い緑色の反射色を呈するが、この反射色がレンズ表面の位置に応じて変わり、むらがあるという問題点もあった。

酸化スズゾルを添加することによってコロイド状酸化スズを含有したコーティング剤は、酸化スズゾルがシランカップリング剤等の有機ケイ素化合物やその加水分解物等のケイ素含有物質との相溶性が低く安定性が低下するために、そのコ

ーティング剤の塗布と硬化によって得られる膜は耐水性が十分ではない。

酸化チタンゾルを添加することによってコロイド状酸化チタンを含有したコーティング剤は、やはり、酸化チタンゾルがシランカップリング剤等の有機ケイ素化合物やその加水分解物等のケイ素含有物質との相溶性が低く安定性が低下するために、そのコーティング剤の塗布と硬化によって得られる膜は耐水性が十分ではない。また、紫外線照射により青色に変色するという問題があった。

酸化アンチモンゾルを添加することによってコロイド状酸化アンチモンを含有したコーティング剤は、酸化アンチモンゾルとシランカップリング剤等の有機ケイ素化合物やその加水分解物等のケイ素含有物質との相溶性は高く安定性は向上するが、そのコーティング剤の塗布と硬化によって得られる膜は屈折率が十分に高くないという問題がある。

本願発明は、 $n_d = 1.54 \sim 1.70$ の高い屈折率を有する高屈折率樹脂材料を用いた高屈折率光学部材に対して、コーティング剤の塗布と硬化によって得られる膜に干渉縞が見えず、且つ反射色に斑のない膜を与えるコーティング組成物及びそのコーティング組成物を利用した光学部材を提供することにある。

また、本願発明は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、可とう性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたプラスチック用コーティング組成物及びそのコーティング組成物を利用した光学部材を提供することにある。特に、本願発明は、耐擦傷性、密着性、耐水性、透明性、耐光性に優れ、干渉縞の発生がない膜を与えるコーティング剤を提供することにある。

本願発明は、上記問題点を克服する事ができる複合ゾルの製造方法と、それら複合ゾルを用いたコーティング組成物及び光学部材を提供する。

発明の開示

本願第1発明は請求項1として、チタン塩及び金属スズを、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応させる酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの製造方法である。

また請求項2として、下記(a)工程、(b)工程及び(c)工程：

(a)：過酸化水素水及び金属スズを、 $2 \sim 3$ の H_2O_2/Sn モル比に保持しつつ同時に又は交互にチタン塩水溶液に添加して、チタン成分とスズ成分が TiO_2 と SnO_2 に換算して $0.25 \sim 10$ の TiO_2/SnO_2 モル比と、 TiO_2 と S

SnO_2 に換算した総濃度が5～50重量%となるチタノースズの塩基性塩水溶液を生成する工程、

(b) : (a) 工程で得られたチタノースズの塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体を生成させる工程、及び

(c) : (b) 工程で生成した酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中の電解質を除去する工程、より成る酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾルの製造方法である。

本願第2発明は請求項3として、チタン塩、オキシジルコニウム塩及び金属スズを、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応させる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの製造方法である。

また請求項4として、下記(a')工程、(b')工程及び(c')工程：

(a') : 過酸化水素水及び金属スズを、2～3の $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比に保持しつつ同時に又は交互にチタン塩及びオキシジルコニウム塩の混合物水溶液に添加して、チタン成分、ジルコニウム成分及びスズ成分が TiO_2 、 ZrO_2 及び SnO_2 に換算して0.05～1.0の $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ モル比、0.25～1.0の $\text{TiO}_2/(\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2)$ モル比と、 TiO_2 、 ZrO_2 及び SnO_2 に換算した総濃度が5～50重量%となるチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を生成する工程、

(b') : (a') 工程で得られたチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を生成させる工程、及び

(c') : (b') 工程で生成した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中の電解質を除去する工程、より成る酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾルの製造方法である。

本願第3発明は請求項5として、チタン塩、セリウム塩及び金属スズを、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応させる酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの製造方法である。

また請求項6として、下記(a'')工程、(b'')工程及び(c'')工程：

(a'') : 過酸化水素水及び金属スズを、2～3の $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比に保持しつつ同時に又は交互にチタン塩及びセリウム塩の混合物水溶液に添加して、チタン成分、セリウム成分及びスズ成分が TiO_2 、 CeO_2 及び SnO_2 に換算して0.01～0.5の $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ モル比、0.25～1.0の $\text{TiO}_2/(\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2)$ モル比と、 TiO_2 、 CeO_2 及び SnO_2 に換算した総濃度が5～50重量%となるチタン-セリウム-スズの塩基性塩水溶液を生成する工程、

(b'') : (a'') 工程で得られたチタン-セリウム-スズの塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を生成させる工程、及び

(c'') : (b'') 工程で生成した酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中の電解質を除去する工程、より成る酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾルの製造方法である。

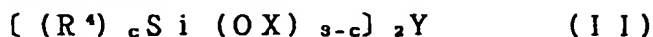
本願第4発明は請求項7として、下記(A)成分及び(B)成分：

(A) 成分：一般式 (I)



(但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $\text{Si}-\text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。)

及び、一般式 (II)



(但し、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 X は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 c は0又は1の整数である。) で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、

(B) 成分：2～20 nmの一次粒子径を有する酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子、を含有するコーティング組成物である。

本願第 5 発明は請求項 8 として、上記 (A) 成分及び下記 (B') 成分：

(B') 成分：2～20 nm の一次粒子径を有する酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイド粒子、を含有するコーティング組成物である。

本願第 6 発明は請求項 9 として、上記 (A) 成分及び下記 (B'') 成分：

(B'') 成分：2～20 nm の一次粒子径を有する酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子、を含有するコーティング組成物である。

本願第 7 発明は請求項 10 として、請求項 7 に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材である。

本願第 8 発明は請求項 11 として、請求項 8 に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材である。

本願第 9 発明は請求項 12 として、請求項 9 に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材である。

発明を実施するための最良の形態

本願第 1 発明の (a) 工程で使用されるチタン塩としては四塩化チタン、硫酸チタン、硝酸チタン等が挙げられる。これらのチタン塩は水溶液で用いる事が好ましい。

金属スズは粉末状又は粒状で用いることが出来る。例えばインゴットを熔融し噴霧凝固させて得られるアトマイゼーション法による金属スズ粉末や、インゴットを旋盤やヤスリ等により切削し製造されたフレーク状金属スズ粉末を用いる事が出来る。

過酸化水素は、市販の 35 重量%濃度の水溶液を所望の濃度で用いる事が出来る。

(a) 工程ではチタン塩水溶液に過酸化水素水及び金属スズを、同時に又は交互に添加してチタンスズの塩基性塩水溶液を得る工程である。攪拌機を備えた反応容器にチタン塩水溶液を入れ、攪拌下に過酸化水素水と金属スズを各々、別々の添加口から同時に又は交互に添加する。(a) 工程の塩基性塩水溶液、及び以下に続く (b) 工程の酸化チタン－酸化スズ複合コロイドの凝集体を含むスラリーは酸性であるため、それら工程で使用される反応装置はガラス製反応装置やグラスライニング（ホウロウ）製反応装置を用いる事が好ましい。

過酸化水素水と金属スズの $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比は2～3に保持しつつチタン塩水溶液中に添加する。より詳しくは、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して1/3～1/30重量部をそれぞれ分収して、チタン塩水溶液への過酸化水素水の添加とそれに続く金属スズの添加そして2～20分間反応を行う一連の工程を、3～30回繰り返す分割添加の方法が挙げられる。また、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して1/3～1/30重量部をそれぞれ分収して、チタン塩水溶液への金属スズの添加とそれに続く過酸化水素水の添加そして2～20分間反応を行う一連の工程を、3～30回繰り返す分割添加の方法も挙げられる。この時、初めに全量の過酸化水素を酸性のチタン塩水溶液に加え、これに金属スズを加えると過酸化水素の大部分が反応の初期に分解してしまい過酸化水素の量が不足し、また過酸化水素の分解反応は発熱反応のため危険であり好ましくない。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比が3を少し越えても反応は可能であるが、大幅に越えることは上記理由から好ましくない。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比が2未満では酸化不十分となるため好ましくない。過酸化水素水と金属スズの添加時間は、例えばチタン塩1モルが溶存するチタン塩水溶液を用いた場合に0.4～10時間、好ましくは0.4～5時間をかけて添加することが出来る。この添加時間が0.4時間以下では発熱反応が激しくコントロールが出来なくなり、また未反応の金属スズが残存し易くなるため好ましくない。また、10時間以上でも良いが経済的ではないので好ましくない。

(a) 工程において生成するチタンスズの塩基性塩は、チタン成分とスズ成分を酸化チタン(TiO_2)と酸化スズ(SnO_2)に換算した $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ モル比が0.25～10、好ましくは0.4～4.0とする事が出来る。このモル比が0.25未満でもチタンスズの塩基性塩水溶液を作成できるが、カウンターアニオンのモル比が低下しコロイドが生成しやすく、また屈折率も低下するため好ましくない。また、このモル比が10を越えてもチタンスズの塩基性塩水溶液を作成できるが、これを用いて製造した酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの紫外線による変色の抑制効果が低下するため好ましくない。(a)工程のチタンスズの塩基性塩水溶液中の($\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$)に換算した総濃度は5～50重量%が好ましい。5重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。

また50重量%を超える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、反応が不均一になるために好ましくない。

(a) 工程において水溶液中でのチタン塩、金属スズ及び過酸化水素水の反応は30～95℃、好ましくは40～85℃で行われる。過酸化水素と金属スズとの反応は酸化反応であるため発熱反応となり、また過酸化水素の分解反応も同時に起こりこの反応も発熱反応であるため反応時の温度コントロールには注意が必要であり、必要に応じて冷却する事が出来る。反応温度は30℃未満でもよいが、発熱反応であるために過剰の冷却が必要となり、反応に時間が懸かり過ぎ、経済的でない。反応温度が95℃以上の沸騰状態では(a)工程で粗大なコロイド粒子が生成してしまうため好ましくない。

(b) 工程では、(a)工程で得られたチタンスズの塩基性塩を加水分解することによって、酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体を得る工程である。

(b) 工程においてチタンスズの塩基性塩水溶液は、酸化チタン(TiO_2)と酸化スズ(SnO_2)に換算した総濃度($TiO_2 + SnO_2$)が2～15重量%に調製する事が好ましい。2重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また15重量%を超える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、加水分解反応が不均一になるために好ましくない。また粒子径をコントロールするために予め塩基性物質を添加しpH調整してから加水分解を行うことが出来る。上記の塩基性物質は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、及びエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン等のアルキルアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、及び第4級アンモニウム水酸化物等が挙げられ、そしてpHは1～2に調製する事が好ましい。

(b) 工程において加水分解の温度は50～100℃の温度が好ましい。50℃未満でもよいが加水分解に時間が懸かりすぎるために好ましくない。100℃を越えて行ってもよいが、オートクレーブなどの特殊な水熱処理装置が必要となり、また水熱処理により生成したコロイドの二次凝集体が強固になり、得られる酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

(b) 工程において加水分解に要する時間は0.1～100時間が好ましい。0.1時間未満では加水分解が不十分となり好ましくない。また100時間を越

えた場合は、一次粒子径が大きくなりまた強固な二次凝集体が形成されるために好ましくない。この (b) 工程により得られる酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 2 ~ 20 nm (ナノメートル) である。

(c) 工程は、(b) 工程で得られた酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中から過剰な電解質 (主にアニオン) を除去して、酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子を解膠させてゾルを得る工程である。過剰な電解質を除去することにより酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子が一次粒子に近い状態で分散したゾルを得ることが出来る。この洗浄は凝集沈降させ、上澄みをデカンテーションする方法、限外濾過法、イオン交換法などにより行うことができるが、多量の電解質を含む場合は限外濾過→注水→限外濾過の繰り返しによる洗浄方法が特に好ましい。

(c) 工程を経て酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾルが得られる。この (c) 工程で得られるゾル中の酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 2 ~ 20 nm である。一次粒子径とは凝集形態にある酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の直径ではなく、個々に分離した時の 1 個の酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の直径であり、電子顕微鏡で測定することが出来る。この一次粒子径が 2 nm 未満であると、これを用いて製造した酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの粘度が高くなり、耐水性も低下するので好ましくない。また一次粒子径が 20 nm 以上の場合は、これを用いて製造した酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

本願第 2 発明の (a') 工程で使用されるチタン塩としては四塩化チタン、硫酸チタン、硝酸チタン等が挙げられる。これらのチタン塩は水溶液で用いる事が好ましい。

(a') 工程で使用されるオキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム若しくはオキシ炭酸ジルコニウム等のオキシ無機酸ジルコニウム、又はオキシ酢酸ジルコニウム等のオキシ有機酸ジルコニウムが挙げられる。

(a') 工程で使用される金属スズは粉末状又は粒状で用いることが出来る。例えばインゴットを熔融し噴霧凝固させて得られるアトマイゼーション法による

金属スズ粉末や、インゴットを旋盤やヤスリ等により切削し製造されたフレーク状金属スズ粉末を用いる事が出来る。

過酸化水素は、市販の 35 重量%濃度の水溶液を所望の濃度で用いる事が出来る。

(a') 工程ではチタン塩及びオキシジルコニウム塩の混合水溶液に、過酸化水素水及び金属スズを同時に又は交互に添加して、チタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を生成する工程である。攪拌機を備えた反応容器にチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液を入れ、攪拌下に過酸化水素水と金属スズを各々、別々の添加口から同時に又は交互に添加する。上記の混合物水溶液は、純水中にチタン塩とオキシジルコニウム塩を溶解する方法、チタン塩水溶液とオキシジルコニウム塩水溶液を混合する方法、チタン塩水溶液にオキシジルコニウム塩を添加する方法、又はオキシジルコニウム塩水溶液にチタン塩を添加する方法で得られる。(a') 工程の塩基性塩水溶液、及び以下に続く (b') 工程の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を含むスラリーは酸性であるため、それら工程で使用される反応装置はガラス製反応装置やグラスライニング (ホウロウ) 製反応装置を用いる事が好ましい。

過酸化水素水と金属スズの H_2O_2/Sn モル比は 2~3 に保持しつつチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液中に添加する。より詳しくは、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して $1/3 \sim 1/30$ 重量部をそれぞれ分収して、チタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液への過酸化水素水の添加と、それに続く金属スズの添加そして 2~20 分間反応を行う一連の工程を、3~30 回繰り返す分割添加の方法が挙げられる。また、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して $1/3 \sim 1/30$ 重量部をそれぞれ分収して、チタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液への金属スズの添加と、それに続く過酸化水素水の添加そして 2~20 分間反応を行う一連の工程を、3~30 回繰り返す分割添加の方法も挙げられる。

この時に、初めに全量の過酸化水素を酸性のチタン塩とオキシジルコニウム塩の混合物水溶液に加え、これに金属スズを加えると過酸化水素の大部分が反応の初期に分解してしまい過酸化水素の量が不足し、また過酸化水素の分解反応は発

熱反応のため危険であり好ましくない。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比が3を少し越えても反応は可能であるが、大幅に越えることは上記理由から好ましくない。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比が2未満では酸化不十分となるため好ましくない。過酸化水素水と金属スズの添加時間は、例えばチタン塩とオキシジルコニウム塩の合計モル数で1モルが溶存する混合物水溶液を用いた場合に、0.4～10時間、好ましくは0.4～5時間をかけて添加することが出来る。この添加時間が0.4時間以下では発熱反応が激しくコントロールが出来なくなり、また未反応の金属スズが残存し易くなるため好ましくない。また、10時間以上でも良いが経済的でないため好ましくない。

(a') 工程において生成するチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩は、チタン成分、ジルコニウム成分及びスズ成分を酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 及び酸化スズ (SnO_2) に換算した $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ モル比が0.05～1.0、好ましくは0.1～0.5である。また、 $\text{TiO}_2/(\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2)$ モル比が0.25～1.0、好ましくは0.4～4.0である。

$\text{TiO}_2/(\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2)$ モル比が0.25未満でもチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を作成できるが、カウンターアニオンのモル比が低下しコロイドが生成しやすく、また屈折率も低下するために好ましくない。またモル比が1.0を越えてもチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液を作成できるが、これを用いて製造した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの紫外線による変色の抑制効果が低下するために好ましくない。(a') 工程のチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液中の ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$) に換算した総濃度は5～50重量%が好ましい。5重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また50重量%を越える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、反応が不均一になるために好ましくない。

(a') 工程において水性媒体中での、チタン塩、オキシジルコニウム塩、金属スズ、及び過酸化水素水の反応は、30～95℃、好ましくは40～85℃で行われる。過酸化水素と金属スズとの反応は酸化反応であるため発熱反応となり、また過酸化水素の分解反応も同時に起こりこの反応も発熱反応であるため反応時の温度コントロールには注意が必要であり、必要に応じて冷却する事が出来る。

反応温度は30℃未満でもよいが、発熱反応であるために過剰の冷却が必要となり、反応に時間が懸かり過ぎ、経済的でない。反応温度が95℃以上の沸騰状態では(a')工程で粗大なコロイド粒子が生成してしまうため好ましくない。

(b')工程では、(a')工程で得られたチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩を加水分解する事によって、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を得る工程である。(b')工程においてチタン-ジルコニウム-スズの塩基性塩水溶液は、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、及び酸化スズ(SnO_2)に換算した総濃度($TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$)が2~15重量%に調製する事が好ましい。2重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また15重量%を超える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、加水分解反応が不均一になるために好ましくない。また粒子径をコントロールするために予め塩基性物質を添加しpH調整してから加水分解を行うことが出来る。上記の塩基性物質は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム、及びエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン等のアルキルアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、及び第4級アンモニウム水酸化物等が挙げられる。そしてpHは1~2に調製する事が好ましい。

(b')工程において加水分解の温度は50~100℃の温度が好ましい。50℃未満でもよいが加水分解に時間が懸かりすぎるために好ましくない。100℃を超えて行ってもよいが、オートクレーブなどの特殊な水熱処理装置が必要となり、また水熱処理により生成したコロイドの二次凝集体が強固になり、得られる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

(b')工程において加水分解に要する時間は0.1~100時間が好ましい。0.1時間未満では加水分解が不十分となり好ましくない。また100時間を越えた場合は、一次粒子径が大きくなりまた強固な二次凝集体が形成されるために好ましくない。この(b')工程により得られる酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は2~20nm(ナノメートル)である。

(c') 工程は、(b') 工程で得られた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中から過剰な電解質（主にアニオン）を除去して、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子を解膠させてゾルを得る工程である。過剰な電解質を除去することにより酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子が一次粒子に近い状態で分散したゾルを得ることが出来る。この洗浄は凝集沈降させ、上澄みをデカンテーションする方法、限外濾過法、イオン交換法などにより行うことができるが、多量の電解質を含む場合は限外濾過→注水→限外濾過の繰り返しによる洗浄方法が特に好ましい。

(c') 工程を経て酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾルが得られる。この(c') 工程で得られるゾル中の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は2～20 nmである。一次粒子径とは凝集形態にある酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の直径ではなく、個々に分離した時の1個の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の直径であり、電子顕微鏡によって測定することが出来る。この一次粒子径が2 nm未満であると、これを用いて製造した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの粘度が高くなり、耐水性も低下するので好ましくない。また一次粒子径が20 nm以上の場合は、これを用いて製造した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

本願第3発明の(a") 工程で使用されるチタン塩としては四塩化チタン、硫酸チタン、硝酸チタン等が挙げられる。これらのチタン塩は水溶液で用いる事が好ましい。

(a") 工程で使用されるセリウム塩としては、塩化セリウム、硫酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム等の無機酸セリウム、酢酸セリウム等の有機セリウム、又は水酸化セリウムが挙げられる。

(a") 工程で使用される金属スズは粉末状又は粒状で用いることが出来る。例えばインゴットを熔融し噴霧凝固させて得られるアトマイゼーション法による金属スズ粉末や、インゴットを旋盤やヤスリ等により切削し製造されたフレーク

状金属スズ粉末を用いる事が出来る。

過酸化水素は、市販の35重量%濃度の水溶液を所望の濃度で用いる事が出来る。

(a'')工程ではチタン塩とセリウム塩の混合水溶液に、過酸化水素水と金属スズを同時に又は交互に添加して、チタン-セリウムスズの塩基性塩水溶液を生成する工程である。攪拌機を備えた反応容器にチタン塩とセリウム塩の混合物水溶液を入れ、攪拌下に過酸化水素水と金属スズを各々、別々の添加口から同時に又は交互に添加する。上記の混合物水溶液は、純水中にチタン塩とセリウム塩を溶解する方法、チタン塩水溶液とセリウム塩水溶液を混合する方法、チタン塩水溶液にセリウム塩を添加する方法、又はセリウム塩水溶液にチタン塩を添加する方法で得られる。(a'')工程の塩基性塩水溶液、及び以下に続く(b'')工程の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を含むスラリーは酸性であるため、それら工程で使用される反応装置はガラス製反応装置やガラスライニング(ハウロウ)製反応装置を用いる事が好ましい。

過酸化水素水と金属スズの H_2O_2/Sn モル比は2~3に保持しつつチタン塩とセリウム塩の混合物水溶液中に添加する。より詳しくは、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して1/3~1/30重量部をそれぞれ分収して、チタン塩とセリウム塩の混合物水溶液への過酸化水素水の添加と、それに続く金属スズの添加そして2~20分間反応を行う一連の工程を、3~30回繰り返す分割添加の方法が挙げられる。また、過酸化水素水及び金属スズの添加すべき全重量部に対して1/3~1/30重量部をそれぞれ分収して、チタン塩とセリウム塩の混合物水溶液への金属スズの添加と、それに続く過酸化水素水の添加そして2~20分間反応を行う一連の工程を、3~30回繰り返す分割添加の方法も挙げられる。

この時に、初めに全量の過酸化水素を酸性のチタン塩とセリウム塩の混合物水溶液に加え、これに金属スズを加えると過酸化水素の大部分が反応の初期に分解してしまい過酸化水素の量が不足し、また過酸化水素の分解反応は発熱反応のため危険であり好ましくない。 H_2O_2/Sn モル比が3を少し越えても反応は可能であるが、大幅に越えることは上記理由から好ましくない。 H_2O_2/Sn モル比

が2未満では酸化不十分となるため好ましくない。過酸化水素水と金属スズの添加時間は、例えばチタン塩とセリウム塩の合計モル数で1モルが溶存する混合物水溶液を用いた場合に、0.4～10時間、好ましくは0.4～5時間をかけて添加することが出来る。この添加時間が0.4時間以下では発熱反応が激しくコントロールが出来なくなり、また未反応の金属スズが残存し易くなるため好ましくない。また、10時間以上でも良いが経済的でないため好ましくない。

(a") 工程において生成するチタン-セリウム-スズの塩基性塩は、チタン成分、セリウム成分及びスズ成分を酸化チタン (TiO_2)、酸化セリウム (CeO_2) 及び酸化スズ (SnO_2) に換算した CeO_2/TiO_2 モル比が0.01～0.5、好ましくは0.05～0.5である。また、 $TiO_2/(CeO_2+SnO_2)$ モル比が0.25～10、好ましくは0.4～4.0である。

$TiO_2/(CeO_2+SnO_2)$ モル比が0.25未満でもチタン-セリウム-スズの塩基性塩水溶液を作成できるが、カウンターアニオンのモル比が低下しコロイドが生成しやすく、また屈折率も低下するために好ましくない。またモル比が10を越えてもチタン-セリウム-スズの塩基性塩水溶液を作成できるが、これを用いて製造した酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの紫外線による変色の抑制効果が低下するために好ましくない。(a") 工程のチタン-セリウム-スズの塩基性塩水溶液中の ($TiO_2+CeO_2+SnO_2$) に換算した総濃度は5～50重量%が好ましい。5重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また50重量%を越える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、反応が不均一になるために好ましくない。

(a") 工程において、水性媒体中でのチタン塩、セリウム塩、金属スズ及び過酸化水素水の反応は、30～95℃、好ましくは40～85℃で行われる。過酸化水素と金属スズとの反応は酸化反応であるため発熱反応となり、また過酸化水素の分解反応も同時に起こり、この反応も発熱反応であるため反応時の温度コントロールには注意が必要であり、必要に応じて冷却する事が出来る。反応温度は30℃未満でもよいが、発熱反応であるために過剰の冷却が必要となり、反応に時間が懸かり過ぎ、経済的でない。反応温度が95℃以上の沸騰状態では(a") 工程で粗大なコロイド粒子が生成してしまうため好ましくない。

(b^{''}) 工程では、(a^{''}) 工程で得られたチタン-セリウム-スズの塩基性塩を加水分解する事によって、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を得る工程である。(b^{''}) 工程においてチタン-セリウム-スズの塩基性塩水溶液は、酸化チタン (TiO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、及び酸化スズ (SnO_2) に換算した総濃度 ($\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$) が 2~15 重量%に調製する事が好ましい。2重量%未満でも可能であるが、効率が悪く経済的でない。また 15重量%を超える事も可能であるが、粘度が高く、攪拌しにくくなり、加水分解反応が不均一になるために好ましくない。また粒子径をコントロールするために予め塩基性物質を添加し pH 調整してから加水分解を行うことが出来る。上記の塩基性物質は例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム、及びエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン等のアルキルアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、及び第4級アンモニウム水酸化物等が挙げられる。そして pH は 1~2 に調製する事が好ましい。

(b^{''}) 工程において加水分解の温度は 50~100℃の温度が好ましい。50℃未満でもよいが加水分解に時間が懸かりすぎるために好ましくない。100℃を越えて行ってもよいが、オートクレーブなどの特殊な水熱処理装置が必要となり、また水熱処理により生成したコロイドの二次凝集体が強固になり、得られる酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

(b^{''}) 工程において加水分解に要する時間は 0.1~100時間が好ましい。0.1時間未満では加水分解が不十分となり好ましくない。また 100時間を越えた場合は、一次粒子径が大きくなりまた強固な二次凝集体が形成されるために好ましくない。この (b^{''}) 工程により得られる酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 2~20 nm (ナノメートル) である。

(c^{''}) 工程は、(b^{''}) 工程で得られた酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中から過剰な電解質 (主にアニオン) を除去して、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子を解膠させてゾルを得る工程である。過剰な電解質を除去することにより酸化チタン-酸化セリウム

一酸化スズ複合コロイド粒子が一次粒子に近い状態で分散したゾルを得ることが出来る。この洗浄は凝集沈降させ、上澄みをデカンテーションする方法、限外濾過法、イオン交換法などにより行うことができるが、多量の電解質を含む場合は限外濾過→注水→限外濾過の繰り返しによる洗浄方法が特に好ましい。

(c'') 工程を経て酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾルが得られる。この(c'') 工程で得られるゾル中の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は2~20 nmである。一次粒子径とは凝集形態にある酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の直径ではなく、個々に分離した時の1個の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の直径であり、電子顕微鏡によって測定することが出来る。この一次粒子径が2 nm未満であると、これを用いて製造した酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの粘度が高くなり、耐水性も低下するので好ましくない。また一次粒子径が20 nm以上の場合は、これを用いて製造した酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの透明性が低下するために好ましくない。

(d)、(d') 及び(d'') 工程として、(c)、(c') 及び(c'') 工程で得られた複合ゾルを陰イオン交換する工程を付加する事が出来る。この陰イオン交換処理により高濃度でも安定なゾルを得ることが出来る。

(d)、(d') 及び(d'') 工程における陰イオン交換は市販の陰イオン交換樹脂を用いることができ、陰イオン交換樹脂は水酸基型に調整後に使用する。陰イオン交換樹脂を充填したカラムに複合水性ゾルを通液することにより容易に陰イオン交換できる。通液温度は0~60℃、通液速度は空間速度SV 1~10時間が好ましい。(d)、(d') 及び(d'') 工程では陰イオン交換処理の前及び/又は後に、塩基性物質を複合水性ゾルに添加して安定性を増大させることが出来る。(d)、(d') 及び(d'') 工程において用いられる塩基性物質としては有機塩基が好ましく、例えばエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミンなどのアルキルアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、及び第4級アンモニウム水酸化物等が用いられる。

(d)、(d') 及び(d'') 工程で得たアルカリ性の複合ゾルはそのままでも安定であるが、必要に応じて限外濾過法や蒸発法により濃縮し、高濃度で安定

なゾルを得ることが出来る。

(e)、(e') 及び (e'') 工程として、(c)、(c') 及び (c'') 工程又は (d)、(d') 及び (d'') 工程で得られた複合水性ゾルの水性媒体を有機溶媒に置換する工程を付加する事が出来る。

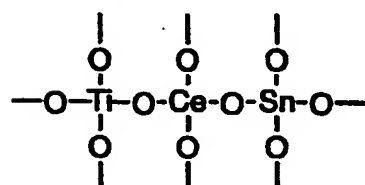
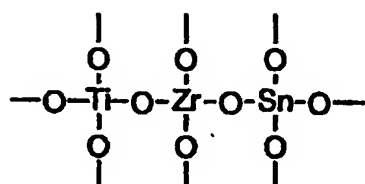
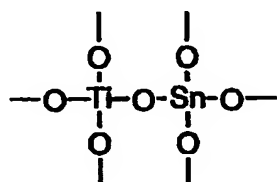
(e)、(e') 及び (e'') 工程の溶媒置換の際、安定化剤として少量の有機塩基及び/又は有機酸等が添加される事により溶媒置換を安定に行うことができる。この有機塩基としては例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン等のアルキルアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、及び第4級アンモニウム水酸化物等が挙げられ、有機酸としては例えば、グリコール酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシカルボン酸、及びフェニルホスホン酸等が挙げられる。この溶媒置換は蒸留法、限外濾過法などの通常に用いられる方法により行うことができる。この有機溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類；エチレングリコール等が挙げられる。

(d)、(d') 及び (d'') 工程、並びに (e)、(e') 及び (e'') 工程を経て得られるゾル中の酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、やはり 2~20 nm である。

酸化チタン (TiO_2) は、紫外線吸収能を有しているため耐紫外線顔料やフィルターとして各種プラスチック、繊維などに 0.1~10 μm 程度の粒子径のパウダーが添加され、使用されている。また、光学関連用途、例えば光学部材や透明性フィルムなどに塗布されるコーティング組成物にマイクロフィラーとして使用される酸化チタンは、一次粒子径が 100 nm 以下、好ましくは 20 nm 以下のゾルとして用いられている。一次粒子径が小さな酸化チタンは紫外線に対して非常に敏感になるため紫外線吸収効果が向上する反面、酸化チタンが紫外線により部分的に $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}$ への還元反応が起こり、濃青色に呈するという欠点を持っている。酸化第二スズ (SnO_2) も一次粒子径が 100 nm 以下、特に 30 nm 以下のゾルになると紫外線により部分的に $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}$ への還元反応が起

こるため褐色あるいは青緑色を呈するという欠点を持っている。

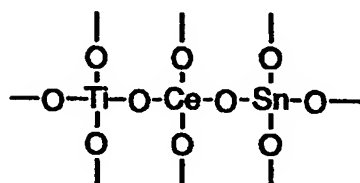
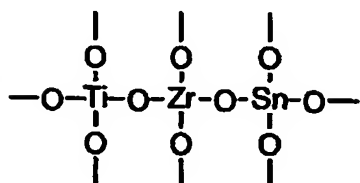
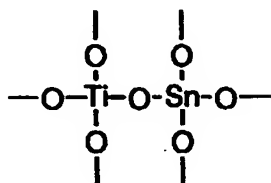
本願第1、第2及び第3発明の複合ゾルは、予めチタン塩水溶液、又はチタン塩とオキシジルコニウム塩若しくはセリウム塩の水溶液に、過酸化水素と金属スズを $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比が2～3の範囲に保持しつつ添加、反応させてチタンスズの塩基性塩水溶液、チタン—ジルコニウム—スズの塩基性塩水溶液、又はチタン—セリウム—スズの塩基性塩水溶液を作成し、これを加水分解することにより酸化チタン—酸化スズ複合コロイド水溶液、酸化チタン—酸化ジルコニウム—酸化スズ複合コロイド水溶液、又は酸化チタン—酸化セリウム—酸化スズ複合コロイド水溶液が形成される。従って、



という結合が生成すると考えられるために、紫外線照射によってもそれぞれ単独の酸化物の時、又はそれぞれの酸化物が混合された時に比べて TiO や SnO への還元が著しく抑制され、ほとんど変色しなくなる。

また、本願発明で製造されたゾルは、(c)、(c')及び(c'')工程、(d)、(d')及び(d'')工程、(e)、(e')及び(e'')工程で電解

質の除去、イオン交換、溶媒置換等の操作を行った後でも TiO_2 粒子や SnO_2 粒子に分離する様な事はないので、原子レベルで



の結合が生成しているものと考えられる。

また本願第 1、第 2 及び第 3 発明の複合ゾルは原子レベルで均一に複合（固溶）されているため、各種セラミックス用材料として用いた場合、焼結温度の低減や、酸化チタン－酸化スズ系、酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ系、酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ系のより均一な材料特性を供与することができる。

本願第 4 発明のコーティング組成物に使用される（A）成分中の一般式（I）、
 $(\text{R}^1)_a (\text{R}^2)_b \text{Si} (\text{OR}^3)_{4-(a+b)} \quad (\text{I})$

においては、 R^1 と R^2 が同一の有機基又は異なる有機基である場合や、 a と b が同一の整数又は異なる整数である場合の有機ケイ素化合物を含む。上記（A）成分中の一般式（I）で示される有機ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポ

キシシラン、テトラ α -ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリ
 メトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、
 メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキ
 シシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メ
 チルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グ
 リシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシ
 ラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルト
 リメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシド
 キシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラ
 ン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピル
 トリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリ
 シドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキ
 シシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプ
 ロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -
 グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキ
 シシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチ
 ルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリ
 シドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチ
 ルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキ
 シシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、
 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,
 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エ
 ポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシ
 クロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘ
 キシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシ
 ル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブ
 チルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリ
 エトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメ
 チルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、

α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシ

シラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(I)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記R²の一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用する事が出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)、

$$[(R^4)_cSi(OX)_{3-c}]_2Y \quad (II)$$

表される有機ケイ素化合物は、例えば、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。

また、本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分中の一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、上記一般式(II)の有機ケイ素化合物が加水分解される事により、上記Xの一部又は全部が水素原子に置換された化合物となる。これらの一般式(II)の有機ケイ素化合物の加水分解物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することが出来る。加水分解は、上記の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、硫酸水溶液、酢酸水溶液等の酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。

本願発明のコーティング組成物に使用される(A)成分は、好ましくは一般式(I)で表される有機ケイ素化合物、及びその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質である。特に、R¹及びR³のいずれか一方がエポキシ基を有する有機基であり、R²がアルキル基であり、且つa及びbがそれ

ぞれ 0 又は 1 であり、 $a + b$ が 1 又は 2 の条件を満たす一般式 (I) の有機ケイ素化合物及びその加水分解物が好ましく、その好ましい有機ケイ素化合物の例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシランである。

更に、好ましくは γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシ

ドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及びこれらの加水分解物であり、これらを単独で又は混合物として使用する事が出来る。また、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン又はこれらの加水分解物は、更に、一般式(1)において $a + b = 0$ に相当する4官能の化合物を併用する事が出来る。4官能に相当する化合物の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ *n*-プロポキシシラン、テトラ *n*-ブトキシシラン、テトラ *tert*-ブトキシシラン、テトラ *sec*-ブトキシシラン等が挙げられる。

本願第4発明のコーティング組成物に使用される(B)成分は、2~20 nmの一次粒子径を有する酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子である。

上記の酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子は、酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子を液状媒体に分散させたゾルとして利用することが好ましい。上記の酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子を分散させる液状媒体としては、水性媒体や、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の親水性有機溶媒が好ましい。酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子は、一次粒子径が2~20 nm (ナノメートル) である。

本願発明に用いる酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子を含有するゾルは、如何なる方法で製造されたものを使用することが出来る。この酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子を含有するゾルは、特に本願第1発明の方法によって製造されたものが好ましい。

本願第5発明のコーティング組成物において、(A)成分は本願第4発明で使用するものをを用いる事が出来る。また(B')成分は、2~20 nmの一次粒子径を有する酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子である。

上記の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子は、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子を液状媒体に分散させたゾルとして利用することが好ましい。上記の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子を分散させる液状媒体としては、水性媒体や、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の親水性有機溶媒が好ましい。酸化チタン-酸

化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイド粒子は、一次粒子径が2～20nm（ナノメートル）である。

本願第5発明の（B'）成分に用いる酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイド粒子を含有するゾルは、如何なる方法で製造されたものを使用することが出来る。この酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイド粒子を含有するゾルは、特に本願第2発明の方法によって製造されたものが好ましい。

本願第6発明のコーティング組成物において、（A）成分は本願第4発明で使用するものを用いる事が出来る。また（B''）成分は、2～20nmの一次粒子径を有する酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子である。

上記の酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子は、酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子を液状媒体に分散させたゾルとして利用することが好ましい。上記の酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子を分散させる液状媒体としては、水性媒体や、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の親水性有機溶媒が好ましい。酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子は、一次粒子径が2～20nm（ナノメートル）である。

本願第6発明の（B''）成分に用いる酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子を含有するゾルは、如何なる方法で製造されたものを使用することが出来る。この酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子を含有するゾルは、特に本願第3発明の方法によって製造されたものが好ましい。

本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物は、（C）、（C'）及び（C''）成分として金属塩、金属アルコキシド及び金属キレートから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属化合物を硬化触媒として含有する事が出来る。上記の（C）、（C'）及び（C''）成分を添加することにより、本願発明のコーティング組成物を光学基材表面に塗布して硬化させる時に、硬化反応を促進させ、短時間に十分に硬化させた膜を得ることが出来る。

上記の（C）、（C'）及び（C''）成分は、有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ほう酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、

チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及び多価金属塩、更にアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシド及びこれらの金属キレート化合物があげられる。特に上記の(C)、(C')及び(C'')成分は金属キレート化合物が好ましい。この金属キレート化合物としては、アセチルアセトナト錯体が挙げられ、例えば、アルミニウムアセチルアセトネートが挙げられる。アセチルアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ の CH_3 基からプロトンが1個解離した陰イオンはアセチルアセトナト配位子(略号acac)であって、アルミニウムアセチルアセトネートは、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ の構造を有する。

また、上記(C)、(C')及び(C'')成分は、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基を使用することも出来る。

本願発明のコーティング組成物は、種々の光学部材、例えばレンズとの屈折率に合わせるために微粒子状金属酸化物を含有することが出来る。これらの微粒子状金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム等が挙げられる。

また、本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物は、光学部材の表面に塗布する時の濡れ性向上と、硬化して得られる膜の平滑性を向上させるために各種の界面活性剤を含有する事が出来る。更に、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も得られる膜の物性に影響を与えない限り添加することが出来る。

本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物は、(A)成分のケイ素含有物質100重量部に対して、(B)、(B')及び(B'')成分の複合コロイド粒子を1~500重量部、好ましくは100~300重量部の割合で含有することが出来る。上記複合コロイド粒子が、1重量部未満では得られる膜の屈折率が低くなり、基材への応用範囲が著しく限定される。また、500重量部を越えると硬化膜と基板との間にクラック等が生じやすくなり、さらに透明性の低下を起す可能性が大きくなるために好ましくない。

本願第7、第8及び第9発明では、上記の第4、第5及び第6発明で得られたコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材が得られる。本願第

4、第5及び第6発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を光学部材上に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を光学部材に塗布し、その後硬化する方法があげられる。塗布手段としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等の通常行われる方法が適用できるが、得られる膜の表面平滑性の点からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

さらに上述したコーティング組成物を光学部材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学処理、プラズマ、紫外線等による物理的処理、各種洗剤を用いる洗剤処理、さらには、各種樹脂を用いたプライマー処理を用いることによって光学部材と硬化膜との密着性を向上させることができる。

本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物は、光学部材上に塗布し、その後に硬化する事によって硬化膜とすることができる。本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物の硬化は、熱風乾燥または活性エネルギー線照射によって行うことが出来る。熱風乾燥を用いる場合は、70～200℃の熱風中で行うことがよく、特に好ましくは90～150℃が好ましい。また、活性エネルギー線としては、遠赤外線を用いる事ができ、熱による損傷を低く抑えることができる。

本願第7、第8及び第9発明では、上記のコーティング組成物から成る硬化膜と反射防止膜とを積層した膜を表面に有する光学部材を得ることが出来る。

この反射防止膜は、本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物から成る硬化膜の上に設けることが出来る。この反射防止膜は、多層膜とすることが好ましく、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層して得られる。この反射防止膜に用いる高屈折率膜としては、酸化ジルコニウム蒸着膜、又は酸化ジルコニウムに酸化タンタル及び酸化イットリウムを含む金属酸化物の混合蒸着膜があり、また、この反射防止膜に用いる低屈折率膜としてはシリカの蒸着膜が挙げられる。上記の酸化ジルコニウム蒸着膜、又は酸化ジルコニウムに酸化タンタル及び酸化イットリウムを含む金属酸化物の混合蒸着膜は、酸化ジルコニウム粉末を単独で、又は酸化ジルコニウム粉末に酸化タンタル粉末、酸化イットリウム粉末を混合し、加圧プレス、焼結等によりペレット状にしたものを電子ビーム加熱法により、本願発明のコーティング組成物から成る膜上に蒸着させることにより反射防止膜を

設けることが出来る。

また、本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物よりなる硬化膜は、高い屈折率を有する為にそれ自体で反射防止膜として使用する事ができ、更に、防曇、フォトクロミック、防汚等の機能成分を加えることにより、多機能膜として使用することもできる。

本願第7、第8及び第9発明に用いられる光学部材は、透明性プラスチック成形体が好ましく、その透明性プラスチックとしては、例えば眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどが挙げられる。

本願第4、第5及び第6発明のコーティング組成物は、(A)成分として一般式(I)及び一般式(II)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物から成る群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質と、(B)、(B')及び(B'')成分として複合コロイド粒子を含有する。本願発明のコーティング組成物は、(A)成分の有機ケイ素化合物を酸性水溶液で加水分解し、(B)、(B')及び(B'')成分を含有する複合コロイド粒子を含有するオルガノゾルと混合する事によって製造することが出来る。この複合コロイド粒子を含有するオルガノゾルは、メタノール溶媒に複合コロイド粒子を分散したゾルを好ましく用いることが出来る。

上記の第4、第5及び第6発明のコーティング組成物は、光学部材に塗布し硬化させることにより、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性、耐水性に優れ、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材が得られる。

以下の実施例に具体例を詳述する。しかし、本願発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

製造例1 (酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの調製)

(a) 工程：四塩化チタン (TiO_2 に換算して27.2重量%、Clは32.0重量%、住友シチックス(株)製) 587.5g (TiO_2 に換算して159.8g) と水477.8gを3リットルのジャケット付きガラス製セバラブルフラ

スコにとり塩化チタン水溶液 1065.3 g (TiO_2 に換算して15.0重量%濃度)を作成した。

この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら60℃まで加温した後、冷却しながら35重量%濃度の過酸化水素水(工業用)486.0 gと金属スズ粉末(山石金属(株)製、商品名AT-Sn、No. 200)237.4 gを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに過酸化水素水24.3 g (0.25モル)を、次いで金属スズを11.87 g (0.1モル)を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って(5~10分)、過酸化水素水24.3 g (0.25モル)を、次いで金属スズ11.87 g (0.1モル)を徐々に加えた。この様に過酸化水素水の添加に続く金属スズの添加を、5~10分の間隔を置いて合計20回繰り返すことにより、過酸化水素水を24.3 g \times 20回と金属スズを11.87 g \times 20回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により80~85℃になり反応が終了すると冷却のために60~70℃に低下した。従って上記の添加の間は反応温度は60~85℃であった。添加時の過酸化水素と金属スズの割合は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比で2.5であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は2.5時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタンスズ複合塩水溶液2258 gを得た。得られた塩基性塩化チタンスズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン(TiO_2)に換算した濃度として7.08重量%、スズ成分は酸化スズ(SnO_2)に換算した濃度として13.35重量%、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ に換算したモル比1.0であった。また $(\text{Ti}+\text{Sn})/\text{Cl}$ モル比は0.73であった。

(b) 工程: (a) 工程で得られた塩基性塩化チタンスズ複合塩水溶液980.4 gに水3019.6 gを添加し、 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ に換算した濃度で5重量%まで希釈した。この水溶液を95~98℃で12時間加水分解を行い、一次粒子径4~8 nmの酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c) 工程: (b) 工程で得た酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約8リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去した後、解膠させて酸性の酸化チタン-酸化ス

ズ複合水性ゾル 3624 g を得た。電子顕微鏡で測定した酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8 nm であった。

(d) 工程：(c) 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 3624 g にイソプロピルアミン 6.0 g を添加した後、陰イオン交換樹脂（アンバーライト IRA-410、オルガノ（株）製）200 ミリリットルを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 4696 g を得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、酸化チタン-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1820.8 g を得た。得られたゾルは比重 1.100、粘度 16.3 mPa·s、pH 8.91、電導度 1005 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 3.8 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 7.2 重量%であった。

(e) 工程：(d) 工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1877.1 g に攪拌下、酒石酸 12 g、ジイソプロピルアミン 18 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 40 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル 915 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.096、酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4~8 nm、粘度 4.3 mPa·s、pH (1+1) 7.40、電導度 (1+1) 1405 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 10.6 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 19.9 重量%、水分 0.44 重量%であった。

製造例 2（酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの調製）

(a) 工程：四塩化チタン（TiO₂ に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス（株）製）587.5 g（TiO₂ に換算して 159.8 g）と水 744.2 g を、3 リットルのジャケッ付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタン水溶液 1331.7 g（TiO₂ に換算して 12.0 重量%濃度）を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 50℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重量%濃度の過酸化水素水（工業用）797.0 g と金属スズ粉末（山石金属（株）製、商品名 AT-Sn、No. 200）474.8 g を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに金属スズ 26.4 g (0.22 モル) を、次いで過酸化水素水 44.3 g (0.46 モル) を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って (5~10 分)、金属スズ 26.4 g (0.22 モル) を、次いで過酸化水素水 44.3 g (0.46 モル) を徐々に加えた。この様に金属スズの添加に続く過酸化水素水の添加を、5~10 分の間隔を置いて合計 17 回繰り返すことにより、(金属スズ 26.4 g と過酸化水素水 44.3 g) × 17 回の分割添加を行った後、最後に金属スズ 26.0 g を次いで過酸化水素水 43.9 g を添加し、トータル 18 回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により 70~75℃ になり反応が終了すると冷却のために 50~60℃ に低下した。従って反応温度は 50~75℃ であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比で 2.09 であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は 3.0 時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタノースズ複合塩水溶液 2730.9 g を得た。得られた塩基性塩化チタノースズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン (TiO_2) に換算した濃度として 5.85 重量%、スズ成分は酸化スズ (SnO_2) に換算した濃度として 22.07 重量%、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ に換算したモル比 0.5 であった。また $(\text{Ti} + \text{Sn})/\text{Cl}$ モル比は 1.10 であった。

(b) 工程: (a) 工程で得られた塩基性塩化チタノースズ複合塩水溶液 2569.7 g に水 11407 g、28 重量%濃度のアンモニア水 211 g を添加し、 $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度で 5 重量%まで希釈した。この水溶液を 95℃ で 10 時間加水分解を行い、一次粒子径 4~8 nm の酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c) 工程: (b) 工程で得た酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約 15 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去した後、解膠させて酸性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 15830 g を得た。電子顕微鏡で測定した酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8 nm であった。

(d) 工程: (c) 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化スズ複合ゾル 1583

0 g にイソプロピルアミン 137 g を添加し、アルカリ性にした後、限外濾過装置にて水約 24 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去し、アルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 14602 g を得た。更に陰イオン交換樹脂（アンバーライト IRA-410、オルガノ（株）製）200 ミリリットルを詰めたカラムに通液し、陰イオン含有量の少ないアルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 15273 g を得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 4848.9 g を得た。得られたゾルは比重 1.120、粘度 5.5 mPa·s、pH 9.92、電導度 1230 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 3.04 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 11.46 重量%であった。

（e）工程：（d）工程で得られたアルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1924.7 g に攪拌下、酒石酸 12 g、ジイソプロピルアミン 18 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 40 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル 915 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.096、酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径 4~8 nm、粘度 3.5 mPa·s、pH（1+1）7.38、電導度（1+1）1305 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 6.4 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 24.1 重量%、水分 0.41 重量%であった。

製造例 3（酸化チタン-酸化スズ複合ゾルの調製）

（a）工程：四塩化チタン（TiO₂ に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス（株）製）587.5 g（TiO₂ に換算して 159.8 g）と水 744.2 g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタン水溶液 1331.7 g（TiO₂ に換算して 12.0 重量%濃度）を作成した。

この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 50℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重量%濃度の過酸化水素水（工業用）255.0 g と金属スズ粉末（山石金属（株）製、商品名 AT-Sn、No. 200）118.7 g を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに過酸化水素水 51.0 g (0.52 モル) を、次いで金属スズ 23.74 g (0.2 モル) を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って (3~7 分)、過酸化水素水 51.0 g (0.52 モル) を、次いで金属スズ 23.74 g (0.2 モル) を徐々に加えた。この様に過酸化水素水の添加に続く金属スズの添加を、3~7 分の間隔を置いて合計 5 回繰り返すことにより、(過酸化水素水を 51.0 g と金属スズ 23.74 g) × 5 回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により 70~75℃ になり、反応が終了すると冷却のために 50~60℃ に低下した。従って反応温度は 50~75℃ であった。添加時の過酸化水素と金属スズの割合は H_2O_2/Sn モル比で 2.62 であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は 1.0 時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタノースズ複合塩水溶液 1683.6 g を得た。得られた塩基性塩化チタノースズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン (TiO_2) に換算した濃度として 9.49 重量%、スズ成分は酸化スズ (SnO_2) に換算した濃度として 8.95 重量%、 TiO_2/SnO_2 に換算したモル比 2.0 であった。また $(Ti + Sn)/Cl$ モル比は 0.57 であった。

(b) 工程: (a) 工程で得られた塩基性塩化チタノースズ複合塩水溶液 1683.6 g に水 4286.4 g、28 重量%濃度のアンモニア水 240 g を添加し、 $TiO_2 + SnO_2$ に換算した濃度で 5 重量%まで希釈した。この水溶液を 94℃ で 10 時間加水分解を行い、一次粒子径 4~8 nm の酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c) 工程: (b) 工程で得た酸化チタン-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約 15 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去した後、解膠させて酸性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 15830 g を得た。電子顕微鏡で測定した酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8 nm であった。

(d) 工程: (c) 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化スズ複合ゾル 7920

g にイソプロピルアミン 137 g を添加し、アルカリ性にした後、限外濾過装置にて水約 24 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去し、アルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 14602 g を得た。更に陰イオン交換樹脂（アンバーライト IRA-410、オルガノ（株）製）600 ミリリットルを詰めたカラムに通液し、陰イオン含有量の少ないアルカリ性の酸化チタン-酸化スズ複合水性ゾル 15273 g を得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性酸化チタン-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 2112.8 g を得た。得られたゾルは比重 1.132、粘度 12.0 mPa·s、pH 9.61、電導度 1320 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 7.4 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 7.0 重量%であった。

（e）工程：（d）工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1877.1 g に攪拌下、酒石酸 12 g、ジイソプロピルアミン 18 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 40 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル 915 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.078、酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4~8 nm、粘度 6.8 mPa·s、pH（1+1）7.64、電導度（1+1）1150 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 15.44 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 14.56 重量%、水分 0.50 重量%であった。

製造例 4（酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの調製）

（a'）工程：四塩化チタン（TiO₂ に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス（株）製）587.5 g（TiO₂ に換算して 159.8 g）とオキシ炭酸ジルコニウム（ZrO₂ に換算して 43.0 重量%、第一希元素化学（株）製）57.2 g（ZrO₂ に換算して 24.6 g）と水 686.99 g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタンとオキシ塩化ジルコニウムの混合物水溶液 1331.7 g（TiO₂ に換算して 12.0 重量%、ZrO₂ に換算して 1.85 重量%）を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 60℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重

量%濃度の過酸化水素水（工業用）923.5gと金属スズ粉末（山石金属（株）製、商品名A T-S n、No. 200）451.1gを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに金属スズ25.0g（0.21モル）を、次いで過酸化水素水51.3g（0.53モル）を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って（5～10分）、金属スズ25.0g（0.21モル）を、次いで過酸化水素水51.3g（0.53モル）を徐々に加えた。この様に金属スズの添加に続く過酸化水素水の添加を、5～10分の間隔を置いて合計17回繰り返すことにより、（金属スズ25.0gと過酸化水素水51.3g）×17回の分割添加を行った後、最後に金属スズ26.1gを次いで過酸化水素水51.4gを添加し、トータル18回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により80～85℃になり反応が終了すると冷却のために60～70℃に低下した。従って反応温度は60～85℃であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は H_2O_2/Sn モル比で2.52であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は2.5時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液2680gを得た。得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン（ TiO_2 ）に換算した濃度として5.96重量%、ジルコニウム成分は酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）に換算した濃度として0.92重量%、スズ成分は酸化スズ（ SnO_2 ）に換算した濃度として21.37重量%、 ZrO_2/TiO_2 モル比は0.1で、 $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比0.5であった。また $(Ti+Zr+Sn)/Cl$ モル比は1.13であった。

（b'）工程：（a'）工程で得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液1770.5gに28重量%濃度のアンモニア水155.4g、水8074.1gを添加し、 $TiO_2+ZrO_2+SnO_2$ に換算した濃度で5重量%のまで希釈した。この水溶液を95～98℃で12時間加水分解を行い、一次粒子径4～8nmの酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

（c'）工程：（b'）工程で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ

複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約20リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル7400gを得た。電子顕微鏡で測定した酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8nmであった。

(d') 工程: (c') 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル9000gにイソプロピルアミン10.0gを添加した後、陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410、オルガノ(株)製)500mlを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル10277gを得た。このゾルを限外濾過装置にて、濃縮を行ない、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル3506.4gを得た。得られたゾルは比重1.138、粘度7.5mPa·s、pH10.11、電導度970μs/cm、TiO₂に換算した濃度は3.0重量%、ZrO₂に換算した濃度は0.46重量%、SnO₂に換算した濃度は10.8重量%であった。

(e') 工程: (d') 工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル1205.3gに攪拌下、酒石酸6.85g、ジイソプロピルアミン10.3gを添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール20Lを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル563gを作成した。得られたメタノールゾルは比重1.104、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は4~8nm、粘度3.4mPa·s、pH(1+1)7.50、電導度(1+1)1335μs/cm、TiO₂に換算した濃度は6.42重量%、ZrO₂に換算した濃度は0.98重量%、SnO₂に換算した濃度は23.1重量%、水分0.46重量%であった。

製造例5(酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの調製)

(a') 工程: 四塩化チタン(TiO₂に換算して27.2重量%、Clは32.0重量%、住友シチックス(株)製)587.5g(TiO₂に換算して15

9.8 g) とオキシ炭酸ジルコニウム (ZrO_2 に換算して 43.0 重量%、第一希元素化学 (株) 製) 114.6 g (ZrO_2 に換算して 49.2 g) と水 629.6 g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セバラブルフラスコにとり塩化チタンとオキシ塩化ジルコニウムの混合物水溶液 1331.7 g (TiO_2 に換算して 12.0 重量%、 ZrO_2 に換算して 3.7 重量%) を作成した。

この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 60℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重量% 濃度の過酸化水素水 (工業用) 358.0 g と金属スズ粉末 (山石金属 (株) 製、商品名 AT-Sn、No. 200) 190.0 g を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに過酸化水素水 35.8 g (0.37 モル) を、次いで金属スズ 19.0 g (0.16 モル) を徐々に加えた。反応が終了するのを待って (5~10 分)、過酸化水素水 35.8 g (0.37 モル) を、次いで金属スズ 19.0 g (0.16 モル) を徐々に加えた。この様に過酸化水素水の添加に続く金属スズの添加を、5~10 分の間隔を置いて合計 10 回繰り返すことにより、(過酸化水素水 35.8 g と金属スズ 19.0 g) × 10 回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により 80~85℃ になり反応が終了すると冷却のために 60~70℃ に低下した。従って反応温度は 60~85℃ であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は H_2O_2/Sn モル比で 2.3 であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は 2.5 時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液 1780 g を得た。得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン (TiO_2) に換算した濃度として 8.98 重量%、ジルコニウム成分は酸化ジルコニウム (ZrO_2) に換算した濃度として 2.76 重量%、スズ成分は酸化スズ (SnO_2) に換算した濃度として 13.55 重量%、 ZrO_2/TiO_2 モル比は 0.2 で、 $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比 1.0 であった。また $(Ti+Zr+Sn)/Cl$ モル比は 0.76 であった。

(b') 工程: (a') 工程で得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液 1780 g に 28 重量% 濃度のアンモニア水 259 g、水 696

4 g を添加し、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度で 5 重量% まで希釈した。この水溶液を 95～98℃ で 12 時間加水分解を行い、一次粒子径 4～8 nm の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体を得た。

(c') 工程: (b') 工程で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約 20 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 8400 g を得た。電子顕微鏡の測定による酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4～8 nm であった。

(d') 工程: (c') 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 9000 g にイソプロピルアミン 27.0 g を添加し、アルカリ性にした後、更に限外濾過装置にて水約 20 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去し、アルカリ性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 8000 g を得た。このゾルを陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、オルガノ (株) 製) 500 ミリリットルを詰めたカラムに通液し、電解質 (アニオン) の非常に少ないアルカリ性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 9050 g を得た。このゾルを限外濾過装置にて、濃縮を行ない、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 3100 g を得た。得られたゾルは比重 1.140、粘度 10.3 mPa·s、pH 10.31、電導度 1105 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、 TiO_2 に換算した濃度は 5.18 重量%、 ZrO_2 に換算した濃度は 1.58 重量%、 SnO_2 に換算した濃度は 7.77 重量% であった。

(e') 工程: (d') 工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1180.4 g に攪拌下、酒石酸 6.85 g、ジイソプロピルアミン 10.3 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 20 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル 563 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.106、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4～

8 nm、粘度 3.8 mPa·s、pH (1+1) 7.85、電導度 (1+1) 1465 μ S/cm、 TiO_2 に換算した濃度は10.87重量%、 ZrO_2 に換算した濃度は3.33重量%、 SnO_2 に換算した濃度は16.4重量%、水分0.42重量%であった。

製造例6 (酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルの調製)

(a') 工程：四塩化チタン (TiO_2 に換算して27.2重量%、Clは32.0重量%、住友シチックス(株)製) 587.5 g (TiO_2 に換算して159.8 g) とオキシ炭酸ジルコニウム (ZrO_2 に換算して43.0重量%、第一希元素化学(株)製) 57.2 g (ZrO_2 に換算して24.6 g) と水687.0 gを、3リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタンとオキシ塩化ジルコニウムの混合物水溶液1331.7 g (TiO_2 に換算して12.0重量%、 ZrO_2 に換算して1.85重量%) を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら60℃まで加温した後、冷却しながら35重量%濃度の過酸化水素水(工業用) 194.5 gと金属スズ粉末(山石金属(株)製、商品名AT-Sn、No. 200) 95.0 gを添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに過酸化水素水38.9 g (0.40モル) を次いで金属スズ19.0 g (0.16モル) を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って(5~10分)、過酸化水素水38.9 gを次いで金属スズを19.0 gを徐々に加えた。この様に過酸化水素水の添加に続く金属スズの添加を、5~10分の間隔を置いて計5回繰り返す事により、(過酸化水素水38.9 gと金属スズ19.0 g) \times 5回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により80~85℃になり反応が終了すると冷却のために60~70℃に低下した。従って反応温度は60~85℃であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比で2.50であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は1.0時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液1605 gを得た。得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン (TiO_2) に換算した濃度として9.96重量%、ジルコニウム成

分は酸化ジルコニウム (ZrO_2) に換算した濃度として 1.53 重量%、スズ成分は酸化スズ (SnO_2) に換算した濃度として 7.51 重量%、 ZrO_2/TiO_2 モル比は 0.1 で、 $TiO_2/(ZrO_2+SnO_2)$ モル比 2.0 であった。また $(Ti+Zr+Sn)/Cl$ モル比は 0.53 であった。

(b') 工程: (a') 工程で得られた塩基性塩化チタン-ジルコニウム-スズ複合塩水溶液 1605 g に 28 重量%濃度のアンモニア水 250 g、水 424 g を添加し、 $TiO_2+ZrO_2+SnO_2$ で 5 重量%まで希釈した。この水溶液を 95~98℃で 12 時間加水分解を行い、一次粒子径 4~8 nm の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c') 工程: (b') 工程で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約 20 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 5470 g を得た。電子顕微鏡の測定による酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8 nm であった。

(d') 工程: (c') 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 5470 g にイソプロピルアミン 6.0 g を添加した後、陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、オルガノ (株) 製) 500 ミリリットルを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性ゾル 6128 g を得た。このゾルを限外濾過装置にて、濃縮を行ない、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 2098 g を得た。得られたゾルは比重 1.105、粘度 13.3 mPa·s、pH 10.31、電導度 1375 $\mu s/cm$ 、 TiO_2 に換算した濃度は 3.0 重量%、 ZrO_2 に換算した濃度は 0.46 重量%、 SnO_2 に換算した濃度は 10.8 重量%であった。

(e') 工程: (d') 工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1205.3 g に攪拌下、酒石酸 6.85 g、ジイソプロピルアミン 10.3 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 20 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で

水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル 563 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.104、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4~8 nm、粘度 3.4 mPa·s、pH (1+1) 7.50、電導度 (1+1) 1335 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 7.49 重量%、ZrO₂ に換算した濃度は 1.15 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 5.66 重量%、水分 0.44 重量% であった。

製造例 7 (酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの調製)

(a") 工程：四塩化チタン (TiO₂ に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス (株) 製) 587.5 g (TiO₂ に換算して 159.8 g) と炭酸セリウム (Ce₂(CO₃)₃·8H₂O として 99.99 重量%、関東化学 (株) 製) 60.5 g (CeO₂ に換算して 17.2 g) と水 687.7 g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタンと塩化セリウムの混合物水溶液 1331.7 g (TiO₂ に換算して 12.0 重量%、CeO₂ に換算して 2.58 重量%) を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 60℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重量% 濃度の過酸化水素水 (工業用) 947.6 g と金属スズ粉末 (山石金属 (株) 製、商品名 AT-Sn、No. 200) 462.9 g を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに金属スズ 25.5 g (0.21 モル) を次いで過酸化水素水 52.2 g (0.54 モル) を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って (5~10 分)、金属スズ 25.5 g (0.21 モル) を次いで過酸化水素水 52.2 g (0.54 モル) を徐々に加えた。この様に金属スズの添加に続く過酸化水素水の添加を、5~10 分の間隔を置いて合計 17 回繰り返す事により、(金属スズ 25.5 g と過酸化水素水 52.2 g) × 17 回の分割添加を行った後、最後に金属スズ 29.4 g を次いで過酸化水素水 60.2 g を添加し、トータル 18 回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により 80~85℃ になり反応が終了すると冷却のために 60~70℃ に低下した。従って反応温度は 60~85℃ であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は H₂O₂/Sn モル比で 2.57

であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は2.5時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液2635gを得た。得られた塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン(TiO_2)に換算した濃度として6.06重量%、セリウム成分は酸化セリウム(CeO_2)に換算した濃度として0.65重量%、スズ成分は酸化スズ(SnO_2)に換算した濃度として22.30重量%、 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ モル比は0.05で、 $\text{TiO}_2/(\text{CeO}_2+\text{SnO}_2)$ モル比0.5であった。また $(\text{Ti}+\text{Ce}+\text{Sn})/\text{Cl}$ モル比は1.13であった。

(b")工程：(a")工程で得られた塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液1726.3gに28重量%濃度のアンモニア水151.5g、水8142.4gを添加し、 $\text{TiO}_2+\text{CeO}_2+\text{SnO}_2$ に換算して5重量%まで希釈した。この水溶液を95~98℃で12時間加水分解を行い、一次粒子径4~8nmの酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c")工程：(b")工程で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約20リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル7400gを得た。電子顕微鏡の測定による酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8nmであった。

(d")工程：(c")工程で得た酸性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル7400gにイソプロピルアミン10.0gを添加した後、陰イオン交換樹脂(アンバーライトIRA-410、オルガノ(株)製)500ミリリットルを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル10277gを得た。このゾルを限外濾過装置にて、濃縮を行ない、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル3055.6gを得た。得られたゾルは比重1.158、粘度12.8mPa·s、pH9.56、電導度1100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、 TiO_2 に換算した濃度は3.43重量%、Ce

O_2 に換算した濃度は 0.37 重量%、 SnO_2 に換算した濃度は 12.6 重量%であった。

(e") 工程: (d") 工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1097.6 g に攪拌下、酒石酸 7.2 g、ジイソプロピルアミン 10.8 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 30 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル 585 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.104、粘度 3.0 mPa·s、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径 4~8 nm、pH (1+1) 7.34、電導度 (1+1) 1355 μ s/cm、 TiO_2 に換算した濃度は 6.38 重量%、 CeO_2 に換算した濃度は 0.69 重量%、 SnO_2 に換算した濃度は 23.43 重量%、水分 0.43 重量%であった。

製造例 8 (酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルの調製)

(a") 工程: 四塩化チタン (TiO_2 に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス (株) 製) 587.5 g (TiO_2 に換算して 159.8 g) と炭酸セリウム ($Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ として 99.99 重量%、関東化学 (株) 製) 121.0 g (CeO_2 に換算して 34.4 g) と水 623.2 g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタンと塩化セリウムの混合物水溶液 1331.7 g (TiO_2 に換算して 12.0 重量%、 CeO_2 に換算して 2.58 重量%) を作成した。この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 60℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重量%濃度の過酸化水素水 (工業用) 358.0 g と金属スズ粉末 (山石金属 (株) 製、商品名 AT-Sn、No. 200) 190.0 g を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに過酸化水素水 35.8 g (0.37 モル) を次いで金属スズ 19.0 g (0.16 モル) を徐々に加えた。反応が終了するのを待って (5~10 分)、過酸化水素水 35.8 g (0.37 モル) を次いで金属スズ 19.0 g (0.16 モル) を徐々に加えた。この様に過酸化水素水の添加に続く金属スズの添加を、5~10 分の間隔を置いて合計 10 回繰

り返す事により、(過酸化水素水 35.8 g と金属スズ 19.0 g) × 10 回の分割添加を行った。

反応は発熱反応のため金属スズの添加により 80～85℃ になり反応が終了すると冷却のために 60～70℃ に低下した。従って反応温度は 60～85℃ であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は H_2O_2/Sn モル比で 2.31 であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は 2.5 時間であった。尚、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液 1780 g を得た。得られた塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液中の酸化チタン濃度は 8.98 重量%、酸化セリウム濃度は 1.93 重量%、酸化スズ濃度は 13.55 重量%、 CeO_2/TiO_2 モル比は 0.1 で、 $TiO_2/(CeO_2+SnO_2)$ モル比 1.0 であった。また $(Ti+Ce+Sn)/Cl$ モル比は 0.76 であった。

(b") 工程: (a") 工程で得られた塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液 1780 g に 28 重量% 濃度のアンモニア水 259 g、水 6661 g を添加し、 $TiO_2+CeO_2+SnO_2$ に換算して 5 重量% まで希釈した。この水溶液を 95～98℃ で 12 時間加水分解を行い、一次粒子径 4～8 nm の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c") 工程: (b") 工程で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約 20 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル 8400 g を得た。電子顕微鏡の測定による酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4～8 nm であった。

(d") 工程: (c") 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル 8400 g にイソプロピルアミン 27.0 g を添加し、アルカリ性にした後、更に限外濾過装置にて水約 20 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去し、アルカリ性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル 7000 g を得た。このゾルを陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、オルガノ (株) 製) 500 ミリリットルを

詰めたカラムに通液し、電解質（アニオン）の非常に少ないアルカリ性の酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合水性ゾル 8050 g を得た。このゾルを限外濾過装置にて、濃縮を行ない、酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合水性濃縮ゾル 3307 g を得た。得られたゾルは比重 1.128、粘度 10.5 mPa·s、pH 9.35、電導度 790 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 4.74 重量%、CeO₂ に換算した濃度は 1.02 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 7.14 重量%であった。

（e”）工程：（d”）工程で得られたアルカリ性酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1327.5 g に攪拌下、酒石酸 6.85 g、ジイソプロピルアミン 10.3 g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 20 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合メタノールゾル 550 g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.102、酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4～8 nm、粘度 2.7 mPa·s、pH（1+1）7.22、電導度（1+1）1415 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 11.21 重量%、CeO₂ に換算した濃度は 2.41 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 16.88 重量%、水分 0.48 重量%であった。

製造例 9（酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合ゾルの調製）

（a”）工程：四塩化チタン（TiO₂ に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス（株）製）587.5 g（TiO₂ に換算して 159.8 g）と炭酸セリウム（Ce₂（CO₃）₃·8H₂O として 99.99 重量%、関東化学（株）製）60.5 g（CeO₂ に換算して 17.2 g）と水 687.7 g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタンと塩化セリウムの混合物水溶液 1331.7 g（TiO₂ に換算して 12.0 重量%、CeO₂ に換算して 2.58 重量%）を作成した。

この水溶液をガラス製攪拌棒で攪拌しながら 60℃ まで加温した後、冷却しながら 35 重量%濃度の過酸化水素水（工業用）194.5 g と金属スズ粉末（山石金属（株）製、商品名 AT-Sn、No. 200）95.0 g を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は、はじめに過酸化水素水 38.9 g (0.40 モル) を、次いで金属スズ 19.0 g (0.16 モル) を徐々に加えた。この反応が終了するのを待って (5~10 分)、過酸化水素水 38.9 g (0.40 モル) を、次いで金属スズ 19.0 g (0.16 モル) を徐々に加えた。この様に過酸化水素水の添加に続く金属スズの添加を、5~10 分の間隔を置いて合計 5 回繰り返す事により、(過酸化水素水 38.9 g と金属スズ 19.0 g) × 5 回の分割添加を行った。反応は発熱反応のため金属スズの添加により 80~85℃ になり反応が終了すると冷却のために 60~70℃ に低下した。従って反応温度は 60~85℃ であった。添加時の過酸化水素水と金属スズの割合は H_2O_2/Sn モル比で 2.50 であった。過酸化水素水と金属スズの添加に要した時間は 1.0 時間であった。なお、反応により水が蒸発するので適量の補充を行った。反応終了後、淡黄色透明な塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液 1610 g を得た。得られた塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液中では、チタン成分は酸化チタン (TiO_2) に換算した濃度として 9.87 重量%、セリウム成分は酸化セリウム (CeO_2) に換算した濃度として 1.07 重量%、スズ成分は酸化スズ (SnO_2) に換算した濃度として 7.49 重量%、 CeO_2/TiO_2 モル比は 0.05 で、 $TiO_2/(CeO_2+SnO_2)$ モル比 2.0 であった。また $(Ti+Ce+Sn)/Cl$ モル比は 0.57 であった。

(b'') 工程: (a'') 工程で得られた塩基性塩化チタン-セリウム-スズ複合塩水溶液 1610 g に 28 重量%濃度のアンモニア水 250 g、水 4074 g を添加し、 $TiO_2+CeO_2+SnO_2$ に換算して 5 重量%まで希釈した。この水溶液を 95~98℃ で 12 時間加水分解を行い、一次粒子径 4~8 nm の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを得た。

(c'') 工程: (b'') 工程で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリーを限外濾過装置にて水約 20 リットルを用いて濃縮→注水→濃縮の操作を繰り返し、過剰な電解質を洗浄除去、解膠させ、酸性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル 5400 g を得た。電子顕微鏡で測定した酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は、4~8 nm であった。

(d") 工程: (c") 工程で得た酸性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル 5400g にイソプロピルアミン 6.0g を添加した後、陰イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410、オルガノ (株) 製) 500 ミリリットルを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性ゾル 6150g を得た。このゾルを限外濾過装置にて、濃縮を行ない、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 2056g を得た。得られたゾルは比重 1.135、粘度 10.3 mPa·s、pH 9.31、電導度 975 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 7.55 重量%、CeO₂ に換算した濃度は 0.82 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 5.73 重量% であった。

(e") 工程: (d") 工程で得られたアルカリ性酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合水性濃縮ゾル 1214.5g に攪拌下、酒石酸 6.85g、ジイソプロピルアミン 10.3g を添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール 20 リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル 553g を作成した。得られたメタノールゾルは比重 1.104、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合コロイド粒子の一次粒子径は 4~8 nm、粘度 2.9 mPa·s、pH (1+1) 7.33、電導度 (1+1) 1435 μ s/cm、TiO₂ に換算した濃度は 16.33 重量%、CeO₂ に換算した濃度は 1.77 重量%、SnO₂ に換算した濃度は 12.39 重量%、水分 0.41 重量% であった。

製造比較例 1 (酸化チタンメタノールゾルの調製)

四塩化チタン (TiO₂ に換算して 27.2 重量%、Cl は 32.0 重量%、住友シチックス (株) 製) 587.5g (TiO₂ に換算して 159.8g) と水 2608.5g を、3 リットルのジャケット付きガラス製セパラブルフラスコにとり塩化チタン水溶液 3196g (TiO₂ に換算して 5.0 重量% 濃度) を作成した。

この水溶液に 28 重量% 濃度のアンモニア水 50g をガラス製攪拌棒で攪拌しながら添加した後、この水溶液を 95℃ で 10 時間加水分解を行い、一次粒子径 4~8 nm の酸化チタンコロイドの凝集体スラリーを得た。

この酸化チタンコロイドの凝集体スラリーを5B濾紙を用いて吸引濾過を行い、次いで水約40リットルを用いて注水洗浄し、過剰な電解質を除去し、酸化チタンのウェットケーキ620gを得た。得られたウェットケーキを水2576gに分散させた後、イソプロピルアミン8.0gを添加し、アルカリ性とした後、陰イオン交換樹脂（アンバーライトIRA-410、オルガノ（株）製）200ミリリットルを詰めたカラムに通液し、アルカリ性の酸化チタン水性ゾル3890gを得た。このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下、濃縮を行ない、アルカリ性酸化チタン水性濃縮ゾル1070gを得た。得られたゾルに攪拌下、酒石酸12.1g、ジイソプロピルアミン26.1gを添加した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、メタノール25リットルを徐々に添加しながら水を留去する方法で水媒体をメタノールに置換させ、酸化チタンメタノールゾル775.2gを作成した。得られたメタノールゾルは比重0.970、酸化チタン粒子の一次粒子径は4~8nm、粘度4.5mPa・s、pH(1+1)8.98、電導度1600 μ s/cm、TiO₂20.2重量%、水分3.4重量%であった。

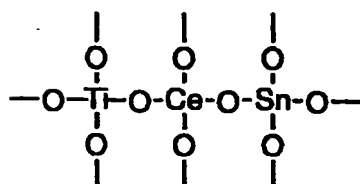
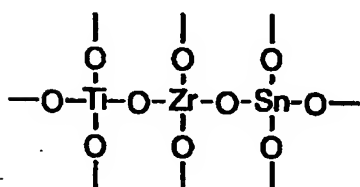
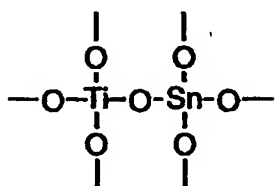
試験1

製造例1~9の複合ゾルは、ゾルの状態では極薄いコロイド色を呈するが、ガラス板上で乾燥するとコロイド色を示さず、無色透明であった。製造例1~9と製造比較例1のゾルをアプリーケーターにてガラス板上に薄膜の状態でコーティングし、150℃で乾燥した後、これにUV照射装置OHD-320CM（オーク社製）で1時間紫外線を照射して耐光性の試験を行った。紫外線照射前後の被膜の色の変化を目視で観察して耐光性を評価した。結果を下記に示す。変化の大きいもの（すなわち淡青色となるもの）は×印で、変化の小さいものを○印で表した。

表 1

(サンプル\評価項目)	耐光性
製造例 1	○
製造例 2	○
製造例 3	○
製造例 4	○
製造例 5	○
製造例 6	○
製造例 7	○
製造例 8	○
製造例 9	○
製造比較例 1	×

表 1 に示された結果の通り、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化セリウムの単なる混合物ではなく、それら成分が原子レベルで



の結合が生成していると考えられる本願製法に基づくゾルは、耐光性において優れた性質を示す。

試験 2

製造例 2 で得られた酸化チタン-酸化スズ複合ゾルと、製造例 4 で得られた酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルを濃度 20 重量%に調製し、30 ミリリットルのスクリー式サンプルビンに充填し、紫外線ランプで紫外線を 30 分間照射した。紫外線ランプからサンプルビンまでの距離は 18 cm とした。照射後（5 分経過後、30 分経過後、60 分経過後）のゾルの色の変化を色差計を用いて Y I（イエローインデックス値）を測定し評価した。なお、Y I（イエローインデックス）は黄色度の意味で対象物の黄色を示す指標である。紫外線ランプは O H D-320 M（O R C（株）製）を使用した。色差計は T C-1800 M K II（東京電色（株）製）を使用し、2 C 光源を用いて反射光にて測定した。Y I の測定結果を以下に示す。

表 2

	Y I（イエローインデックス値）			
	UV照射前 の価（プランク）	照射後の Y I 値の変化		
		5 分経過後	30 分経過後	60 分経過後
製造例 2	33.37	-44.53	-39.54	-40.62
製造例 4	30.30	25.27	32.38	34.17

酸化チタン-酸化スズ複合ゾルと、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルは、紫外線照射前は共に目視で淡黄色の液体である。

酸化チタン-酸化スズ複合ゾルは、紫外線照射後の Y I 値がマイナス側（青みを帯びる方向）に大きく変化した。この原因は酸化チタン-酸化スズ複合ゾル中で T i が 4 価から 2 価に還元されたものと考えられる。

一方、酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合ゾルは、紫外線照射後の Y I 値の変化が少なく、目視でも色の変化はなかった。これは酸化ジルコニウム成分の添加により T i の 4 価から 2 価への還元が抑制されたものと考えられる。

また、酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合ゾルにおいて、酸化セリウム成分もTiの4価から2価への還元を抑制するものと考えられる。

(コーティング液の作製)

実施例1

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述したA成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン105.3重量部を加え、液温を5～10℃に保ち、攪拌しながら0.01規定の塩酸36.8重量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例1で得た酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル(TiO₂+SnO₂に換算した濃度は30.5重量%)397.8重量部、ブチルセロソルブ65重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート4.2重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物142.1重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例2

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述したA成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン105.3重量部を加え、液温を5～10℃に保ち、攪拌しながら0.01規定の塩酸36.8重量部を3時間で滴下した。滴下終了後、0.5時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例2で得た酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル(TiO₂+SnO₂に換算した濃度は30.5重量%)397.8重量部、ブチルセロソルブ65重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート4.2重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物142.1重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例3

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述したA成分に該当するテトラエトキシシラン22.3重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン77.9重量部を加え、液温を5～10℃に保ち、攪拌しながら

ら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、テトラエトキシシランと γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 1 で得た酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 重量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 重量部を、前述したテトラエトキシシランと γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物 137 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 4

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 2 で得た酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 5

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 37.1 重量部、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 37.1 重量部およびテトラエトキシシラン 23.7 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと γ -グリシドキシプロピルメチル

ルジメトキシシランとテトラエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 2 で得た酸化チタン-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランとテトラエトキシシランの部分加水分解物 134.7 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 6

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 4 で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 7

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 5 で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 8

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当するテトラエトキシシラン 22.3 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 77.9 重量部を加え、液温を 5～10℃に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、テトラエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 4 で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 重量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 重量部を、前述したテトラエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物 137 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 9

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部を加え、液温を 5～10℃に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部および γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部の部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 5 で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 10

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当す

る γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 37.1 重量部、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランを 37.1 重量部およびテトラエトキシシラン 23.7 重量部を加え、液温を 5~10℃に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランおよびテトラエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 5 で得た酸化チタン-酸化ジルコニウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算した濃度は 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランおよびテトラエトキシシランの部分加水分解物 134.7 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 11

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、液温を 5~10℃に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 7 で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 12

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、液温を 5~10℃に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルト

リメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 8 で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 13

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当するテトラエトキシシラン 22.3 重量部及び γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 77.9 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、テトラエトキシシラン及び γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 7 で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2.6 重量部、過塩素酸アンモニウム 0.5 重量部を前述したテトラエトキシシラン及び γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランの部分加水分解物 137.0 重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 14

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 74.2 重量部及び γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 31.1 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 8 で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して 30.5 重量%) 397.8 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

ルアセトネート 4. 2重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランの部分加水分解物 142. 1重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

実施例 15

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 37. 1重量部、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 37. 1重量部及びテトラエトキシシラン 23. 7重量部を加え、液温を 5~10℃に保ち、攪拌しながら 0. 01 規定の塩酸 36. 8重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0. 5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及びテトラエトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造例 8 で得た酸化チタン-酸化セリウム-酸化スズ複合メタノールゾル ($\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{SnO}_2$ に換算して 30. 5 重量%) 397. 8重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4. 2重量部を前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン及びテトラエトキシシランの部分加水分解物 134. 7重量部に加え、十分に攪拌した後、ろ過を行ってコーティング液を作製した。

比較例 1

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105. 3重量部を加え、液温を 5~10℃に保ち、攪拌しながら 0. 01 規定の塩酸 36. 8重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0. 5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに前述の製造比較例 1 で得た酸化チタンメタノールゾル (TiO_2 濃度は 20. 2 重量%) 600. 6重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4. 2重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142. 1重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーテ

ィング液を作製した。

比較例 2

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎに 7.2 nm の粒子径を有する酸化スズのコロイド粒子を核として、その表面が WO_3/SnO_2 重量比 5.12 であって粒子径 5 nm である酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径約 18 nm の変性酸化スズメタノールゾル〔 $(WO_3 + SnO_2) / SnO_2$ の重量比 0.46、 $WO_3 + SnO_2$ に換算した全金属酸化物を 30.0 重量%含有する〕433.3 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

比較例 3

マグネチックスターラーを備えたガラス製の容器に、前述した A 成分に該当する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 105.3 重量部を加え、液温を 5~10℃ に保ち、攪拌しながら 0.01 規定の塩酸 36.8 重量部を 3 時間で滴下した。滴下終了後、0.5 時間攪拌を行い、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を得た。つぎにコロイダルシリカメタノールゾル（固形分 20%、平均粒子径 15 nm）650.0 重量部、ブチルセロソルブ 65 重量部、更に硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 4.2 重量部を、前述した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物 142.1 重量部に加え、十分に攪拌した後でろ過を行ってコーティング液を作製した。

試験 3

（硬化膜の形成）

市販の屈折率 $n_0 = 1.59$ のポリカーボネートの板を用意し、これにスピニング法で上記の実施例 1～15 及び比較例 1～3 で得られたコーティング組成物を塗布して、120℃で2時間の加熱処理をして塗膜を硬化させ光学部材の試験サンプルを作成した。

実施例 1～15 及び比較例 1～3 で得られたコーティング組成物から成るポリカーボネート上の膜を、それぞれ実施例膜 1～15 及び比較例膜 1～3 として以下の試験を行い、その結果を表 3 及び表 4 に示した。

(耐擦傷性試験)

スチールウール #0000 で上記光学部材の試験サンプルを擦って傷の付きにくさを目視で判断した。判断基準は次のようにした。

- A・・・強く擦ってもほとんど傷が付かない
- B・・・強く擦るとかなり傷がつく
- C・・・光学基材と同等の傷が付く

(干渉縞の有無の試験)

蛍光灯下で上記光学部材の試験サンプルを目視で判断した。判断基準は次の通りである。

- A・・・干渉縞がほとんど見えない
- B・・・少し見える
- C・・・かなり見える

(密着性試験)

上記光学部材の試験サンプルに 1mm 間隔で、100 目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ（商品名セロテープ、ニチバン（株）製）を強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がし、粘着テープを剥がした後の硬化膜の剝離の有無を調べた。硬化膜に剝離が起こらなければ良好として、剝離の発生するものは不良とした。

(耐温水性試験)

80℃の温水に上記光学部材の試験サンプルを2時間浸漬し、前述した同様の密着性試験を行った。

(透明性試験)

暗室内、蛍光灯下で上記光学部材の試験サンプルにくもりがあるかどうか目視で調べた。判断基準は次の通りである。

A・・・くもりがほとんど見えない。

B・・・少し見える。

C・・・かなり見える。

(耐候性試験)

上記光学部材の試験サンプルの硬化膜上に、更に無機酸化物の蒸着膜から成る反射防止膜を設けた試験サンプル(光学部材)を1ヶ月間屋外暴露を行い、暴露後の試験サンプル(光学部材)の外観の変化を黙視で判断した。

表 3

実施例膜	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
1	A	A	良好	良好	A	異常なし
2	A	A	良好	良好	A	異常なし
3	A	A	良好	良好	A	異常なし
4	A	A	良好	良好	A	異常なし
5	A	A	良好	良好	A	異常なし
6	A	A	良好	良好	A	異常なし
7	A	A	良好	良好	A	異常なし
8	A	A	良好	良好	A	異常なし
9	A	A	良好	良好	A	異常なし
10	A	A	良好	良好	A	異常なし
11	A	A	良好	良好	A	異常なし
12	A	A	良好	良好	A	異常なし
13	A	A	良好	良好	A	異常なし
14	A	A	良好	良好	A	異常なし
15	A	A	良好	良好	A	異常なし

表 4

比較例膜	耐擦傷性	干渉縞	密着性	耐温水性	透明性	耐候性
1	A	A	良好	剝離	A	青変
2	A	A	良好	一部剝離	A	僅か黄変
3	A	C	良好	良好	A	異常なし

本願発明のコーティング組成物から成る硬化膜を有する光学部材は、上記の試験で良好な結果が得られた。

一方、(B)成分を酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子に代えて、酸化チタン粒子を使用した場合は、耐温水性に劣り、太陽光線により硬化膜が青変する現象があり耐候性に劣る。

(B)成分を酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子に代えて、酸化スズのコロイド粒子を核としてその表面を酸化タングステン-酸化スズ複合体のコロイド粒子で被覆した変性酸化スズコロイド粒子を使用した場合は、耐温水性に劣り、太陽光線により硬化膜が黄変する現象があり耐候性に劣る。

(B)成分を酸化チタン-酸化スズ複合コロイド粒子に代えて、シリカコロイド粒子を使用した場合は、硬化膜の屈折率が低くプラスチック基材との間に屈折率の差を生じた為に、光学部材の表面に干渉縞が発生して好ましくない。

発明の効果

本願発明によって得られる複合ゾルは透明性が高く、その乾燥被膜は約 1.8 ~ 2.0 の屈折率を示し、また結合強度、硬度のいずれもが高く、耐光性、耐候性、帯電防止性、耐摩耗性、付着性なども良好である。

このゾルは、工業製品として供給されるに十分な安定性を持っている。このゾルは樹脂エマルジョン、界面活性剤やエチルシリケートなどのシラン類、シランカップリング剤の部分加水分解物などと安定に混合することが出来る。

このような性質を有する本願発明のゾルはプラスチックレンズ、フィルム、プラスチック成形品の表面上にハードコート膜を形成させて屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐光性、耐候性、耐摩耗性、耐擦傷性等を向上させる成分として特に有効である。また高屈折率である為、反射防止膜の成分としても有効である。

本願発明のゾルは、誘電体材料、圧電体材料、センサー材料等のセラミックス原料や触媒や耐火物用結合剤、繊維、紙、プラスチックなどの帯電防止剤、無機イオン交換体、紫外線吸収用マイクロフィラー、遠赤外線放射用マイクロフィラー、金属、ガラス、セラミックスの表面処理剤などの用途に使用することが出来る。

本願発明のコーティング組成物によって得られる硬化膜は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性の向上したコーティング層となる。さらにこのコーティング層の上に形成される反射防止膜（無機酸化物やフッ化物など）、金属蒸着膜などとの接着性も良好である。

本願発明の光学部材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐光性、耐候性や、特に耐水性に優れたものであり、しかも屈折率が1.54以上の高屈折率の部材に塗工しても干渉縞の見られない高透明性で外観良好の光学部材となる。

本願発明のコーティング組成物よりなる硬化膜を有する光学部材は、眼鏡レンズのほか、カメラ用レンズ、自動車の窓ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどに付設する光学フィルターなどに使用することができる。

請求の範囲

1. チタン塩及び金属スズを、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応させる酸化チタン－酸化スズ複合ゾルの製造方法。

2. 下記 (a) 工程、(b) 工程及び (c) 工程：

(a)：過酸化水素水及び金属スズを、2～3の $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比に保持しつつ同時に又は交互にチタン塩水溶液に添加して、チタン成分とスズ成分が TiO_2 と SnO_2 に換算して0.25～1.0の $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ モル比と、 TiO_2 と SnO_2 に換算した総濃度が5～50重量%となるチタンスズの塩基性塩水溶液を生成する工程、

(b)：(a)工程で得られたチタンスズの塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタン－酸化スズ複合コロイドの凝集体を生成させる工程、及び

(c)：(b)工程で生成した酸化チタン－酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中の電解質を除去する工程、より成る酸化チタン－酸化スズ複合水性ゾルの製造方法。

3. チタン塩、オキシジルコニウム塩及び金属スズを、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応させる酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合ゾルの製造方法。

4. 下記 (a') 工程、(b') 工程及び (c') 工程：

(a')：過酸化水素水及び金属スズを、2～3の $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比に保持しつつ同時に又は交互にチタン塩及びオキシジルコニウム塩の混合物水溶液に添加して、チタン成分、ジルコニウム成分及びスズ成分が TiO_2 、 ZrO_2 及び SnO_2 に換算して0.05～1.0の $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ モル比、0.25～1.0の $\text{TiO}_2/(\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2)$ モル比と、 TiO_2 、 ZrO_2 及び SnO_2 に換算した総濃度が5～50重量%となるチタン－ジルコニウム－スズの塩基性塩水溶液を生成する工程、

(b')：(a')工程で得られたチタン－ジルコニウム－スズの塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタン－酸

化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイドの凝集体を生成させる工程、及び

(c') : (b') 工程で生成した酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中の電解質を除去する工程、より成る酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合水性ゾルの製造方法。

5. チタン塩、セリウム塩及び金属スズを、過酸化水素の存在下に水性媒体中で反応させる酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合ゾルの製造方法。

6. 下記(a'')工程、(b'')工程及び(c'')工程：

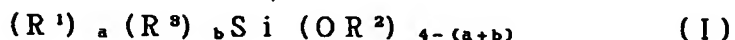
(a'') : 過酸化水素水及び金属スズを、2～3の $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$ モル比に保持しつつ同時に又は交互にチタン塩及びセリウム塩の混合物水溶液に添加して、チタン成分、セリウム成分及びスズ成分が TiO_2 、 CeO_2 及び SnO_2 に換算して0.01～0.5の $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ モル比、0.25～1.0の $\text{TiO}_2/(\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2)$ モル比と、 TiO_2 、 CeO_2 及び SnO_2 に換算した総濃度が5～50重量%となるチタン－セリウム－スズの塩基性塩水溶液を生成する工程、

(b'') : (a'') 工程で得られたチタン－セリウム－スズの塩基性塩水溶液を0.1～100時間かけて50～100℃の温度で保持して酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイドの凝集体を生成させる工程、及び

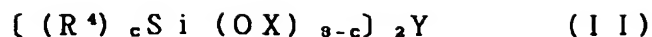
(c'') : (b'') 工程で生成した酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイドの凝集体スラリー中の電解質を除去する工程、より成る酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合水性ゾルの製造方法。

7. 下記(A)成分及び(B)成分：

(A)成分：一般式(I)



(但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $\text{Si}-\text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシアルキル基、又はアシル基であり、 a 及び b はそれぞれ0、1、又は2の整数であり、 $a+b$ は0、1、又は2の整数である。) 及び、一般式(II)



(但し、 R^4 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 X は炭素数1～4のアルキル基又はアシル基を示し、 Y はメチレン基又は炭素数2～20のアルキレン基を示し、 c は0又は1の整数である。)で表される有機ケイ素化合物、並びにその加水分解物からなる群より選ばれた少なくとも1種のケイ素含有物質、

(B)成分：2～20nmの一次粒子径を有する酸化チタン－酸化スズ複合コロイド粒子、を含有するコーティング組成物。

8. 上記(A)成分及び下記(B')成分：

(B')成分：2～20nmの一次粒子径を有する酸化チタン－酸化ジルコニウム－酸化スズ複合コロイド粒子、を含有するコーティング組成物。

9. 上記(A)成分及び下記(B'')成分：

(B'')成分：2～20nmの一次粒子径を有する酸化チタン－酸化セリウム－酸化スズ複合コロイド粒子、を含有するコーティング組成物。

10. 請求項7に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材。

11. 請求項8に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材。

12. 請求項9に記載のコーティング組成物から成る硬化膜を表面に有する光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01G23/00-23/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-301517, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), December 5, 1989 (05. 12. 89) (Family: none)	1-12
A	JP, 6-107498, A (Kyocera Corp.), April 19, 1994 (19. 04. 94) (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* "A" Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
May 26, 1998 (26. 05. 98)Date of mailing of the international search report
June 2, 1998 (02. 06. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/00768

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. cl.⁸ C01G 23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. cl.⁸ C01G 23/00-23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 1-301517, A (触媒化成工業株式会社) 5. 12月. 1989 (05. 12. 89) (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 6-107498, A (京セラ株式会社) 19. 4月. 1994 (19. 04. 94) (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 05. 98

国際調査報告の発送日

02.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後谷 陽一

4G

8728

電話番号 03-3581-1101 内線 3416